ORSAY
n° d'ordre:

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

A. Luciano A. FONSECA

LABORATOIRE AIME COTTON
C. N. R. S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

CALCUL A PRIORI DE LA STRUCTURE HYPERFINE ET DU DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DANS LES ATOMES ALCALINO-TERREUX ET LES METAUX DE TRANSITION

SOUTENUE LE 22/12/83 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. BAUCHE Jacques — Président
FITAIRE Marc
Mme LUC-KOENIG Eliane
MM. LECLER Daniel
LIBERMAN Sylvain

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR D'ETAT

Spécialité : Sciences Physiques

PAR

M. A. Luciano A. FONSECA

SUJET : Calcul a priori de la structure hyperfine et du déplacement isotopique dans les atomes alcalino-terreux et les métaux de transition.

soutenue le 22 Décembre 1983 devant la Commission d'examen

MM. BAUCHE Jacques Président

FITAIRE Marc

LUC-KOENIG Eliane

LECLER Daniel

LIBERMAN Sylvain

"A tempestade espanta. Entretanto,
acentuar-nos-á a resistência, se
soubermos recebê-la"

André Luiz

à Clarinda

et à nos enfants

Daví, Clarissa et Paula

Je tiens à remercier,

Le "Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico" CNPq (Brésil), qui m'a permis, grâce à une bourse de recherche, d'effectuer ce travail ;

Messieurs les Professeurs P. Jacquinot, S. Feneuille et S. Liberman qui m'ont accueilli aimablement au Laboratoire Aimé Cotton ;

Monsieur le Professeur J. Bauche, auquel j'exprime ici ma profonde gratitude pour la patience et l'amitié avec lesquelles il a orienté et suivi ce travail ;

Messieurs M. Fitaire, D. Lecler et Madame E. Luc-Koenig pour avoir accepté de faire partie du jury ;

Mesdames O. Robaux, A. Bachelier et J. Sinzelle pour leur aide en informatique ;

Monsieur H. Calvignac pour les dessins du manuscrit et
Madame G. Fontaine qui, avec beaucoup de gentillesse et de compétence, s'est chargée de dactylographier ce texte.

Aos familiares que durante estes cinco anos, apesar da distância física, estiveram sempre comigo através do seu apoio moral e de sua confiança.

A todos os meus amigos, por suas muitas palavras de estímulo e por seus inúmeros gestos de encorajamento nos momentos difíceis.

Aos entes queridos que os meus olhos não vêem mas cuja presença eu sempre pude perceber.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

Chapitre I : GENERALITES 5

A - STRUCTURE HYPERFINE 8

a - Hamiltonien 8

b - Formule de Casimir 12

c - Constantes de structure hyperfine électroniques 13

d - Effets du mélange de configurations 15

α - Polarisation du cœur 15

β - Corrélation 16

e - Effets relativistes 17

α - Calcul purement relativiste 17

β - Opérateur effectif 19

B - DEPLACEMENT ISOTOPIQUE 22

a - Déplacement de masse 23

α - Effet de masse normal 24

β - Effet de masse spécifique 25

b - Déplacement de volume 29

α - L'effet d'écran 31

β - Expression littérale de DV 32

c - Déplacement isotopique relatif 33

Chapitre II : DETERMINATION D'ORBITALES RELATIVISTES VIRTUELLES 37

A - EQUATION DE DIRAC 38

B - METHODE NUMERIQUE POUR LE CALCUL D'UNE ORBITALE VIRTUELLE 42

C - L'ALGORITHME 47

D - APPLICATION DES ORBITALES VIRTUELLES 55

Chapitre III : PRESENTATION DES ANNEXES 59

A - STRUCTURE HYPERFINE 59

A1 - Evaluation MCHF raffinée de la structure hyperfine dans l'atome de calcium 59

A2 - Calcul a priori de paramètres effectifs de second ordre dans la structure hyperfine de l'atome de fer 61

A3 - Mise en évidence de la forte polarisation de spin pour les ions des métaux de transition 63

B - DEPLACEMENT ISOTOPIQUE 64

B1 - Déplacement isotopique spécifique du second ordre dans l'atome de nickel 64

B2 - Déplacements isotopiques de niveaux du strontium avec fort mélange de configurations électroniques 66

B3 - Déplacement isotopique de volume dans l'atome de calcium 68

CONCLUSION 71

REFERENCES 73

Appendice I : Eléments de matrice réduits 79

Appendice II : Organigramme du programme des orbitales virtuelles 83

Annexe I : Refined MCHF evaluation of field isotope shift and hyperfine structure in the Calcium atom
A. L. A. Fonseca et J. Bauche
(soumis à Z. für Phys. A).

Annexe II : Ab initio evaluation of hyperfine structure electronic parameters in the Iron atom
A. L. A. Fonseca et J. Bauche
(soumis à J. Physique).

Annexe III : Crossed-second-order specific-mass isotope shift in the Nickel atom
A. L. A. Fonseca et J. Bauche
(sous presse à Z. für Phys. A).

Annexe IV : Experimental and theoretical isotope shifts of Strontium levels subject to very strong configuration mixing
A. Aspect, J. Bauche, A. L. A. Fonseca,
P. Grangier et G. Roger
(soumis à J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.).

Annexe V : Mise en évidence de la forte polarisation de spin pour les métaux de transition

A. L. A. Fonseca et J. Bauche

(Note pour présentation à l'Académie des Sciences).

INTRODUCTION

L'essor des lasers à longueur d'onde accordable a permis la floraison actuelle de résultats expérimentaux dans les domaines de la structure hyperfine et du développement isotopique atomiques. Nous présentons ici des interprétations théoriques de mesures dans des spectres d'atomes alcalino-terreux et de métaux de transition.

Pourquoi les alcalino-terreux ? Pourquoi les métaux de transition ?

Les spectres optiques des atomes alcalino-terreux sont beaucoup plus compliqués qu'on ne l'imagine. Ceci provient en particulier du fait de la quasi-dégénérescence des orbitales ns et (n-1)d les plus profondes. La méthode paramétrique de Slater-Condon peut être très bien appliquée dans le cas des configurations les plus profondes, mais plus haut dans le spectre le nombre des paramètres excède rapidement le nombre des niveaux.

La méthode "ab initio" de Hartree-Fock (HF) est trop simple pour bien interpréter les structures hyperfines et les déplacements isotopiques.

Des méthodes plus élaborées, dans le schéma paramétrique la méthode de défaut quantique à plusieurs voies (Multichannel Quantum Defect Theory : MQDT), comme dans le schéma "ab initio" la méthode de Hartree-Fock multiconfigurationnelle (MCHF), ont obtenu plus de succès. La première est manifestement bien adaptée à l'étude des niveaux élevés du spectre (niveaux de Rydberg) et la seconde à l'étude des niveaux les plus profonds. Pour les niveaux d'énergie intermédiaires, un problème a été soulevé récemment par des interprétations toutes deux satisfaisantes mais contradictoires dans le cas de l'atome de strontium.

Nous avons donc appliqué la méthode MCHF à des études de niveaux profonds et pour obtenir un test décisif dans le cas des niveaux intermédiaires.

Les spectres optiques des métaux de transition sont, par contraste, moins compliqués qu'on ne l'imagine. En particulier, l'interprétation par la méthode de Slater-Condon a été fructueuse pour les quelques spectres où un nombre suffisant de structures hyperfines (termes de Hund de $3d^N4s^2$) ou de déplacements isotopiques (niveaux impairs du nickel, niveaux pairs dans la série 5d) ont été mesurés. La simple méthode de Hartree-Fock, elle, donne des résultats intéressants pour les déplacements isotopiques de masse des configurations profondes dans la série 3d .

Si l'on veut aller plus loin dans le schéma paramétrique, on peut introduire des paramètres hyperfins effectifs pour tenir compte du mélange avec les configurations lointaines.

Nous avons, dans ce travail, utilisé la méthode MCHF pour interpréter les valeurs de ces paramètres "ab initio". Nous l'avons aussi essayée pour améliorer les résultats de la méthode HF pour les déplacements isotopiques de masse.

Après le Chapitre I (Généralités), nous présentons dans le Chapitre II une méthode pour calculer des orbitales virtuelles relativistes et nous l'utilisons pour des évaluations de la structure hyperfine dans les atomes alcalino-terreux calcium et baryum.

Dans le Chapitre III, nous commentons les manuscrits (ou articles) qui font partie de cette thèse.

Mais, quelles étaient nos motivations dans ces études ?

- Dans le calcul du déplacement isotopique de volume pour la configuration $4s4p$ du calcium, la méthode de Hartree-Fock conduit à une orbitale $4s$ trop interne pour le terme ^1P. Utilisant la méthode MCHF, nous "corrigeons" cette sur-valorisation. Nous utilisons la même méthode pour calculer les effets du mélange avec les configurations lointaines sur la structure hyperfine d'origine orbitale (Annexe I).

- Nous présentons et discutons la première évaluation "ab initio" des paramètres de second ordre croisé de structure hyperfine pour la configuration $3d^7 4s$ du fer (Annexe II).

- En améliorant le calcul du déplacement isotopique de masse de la transition $3d^8 4s^2\ ^3F - 3d^9 4s\ ^3D$ du nickel, nous montrons l'importance des excitations vers les orbitales excitées f . Nous prédisons aussi les valeurs des déplacements isotopiques de masse de tous les termes de $3d^8 4s^2$ (Annexe III).

- Pour trancher entre les interprétations MQDT et MCHF des niveaux intermédiaires du strontium, nous présentons comme test supplémentaire le calcul MCHF du déplacement isotopique (Annexe IV).

- Nous présentons des calculs de Hartree-Fock avec polarisation de spin pour des atomes des séries 4p , 5p , 6p , 3d , 4d , 5d et 4f , et pour les ions de charge +2 correspondants. Nous constatons que la polarisation de spin n'est grande que dans les configurations des métaux de transition et si la sous-couche s externe n'est pas complète (Annexe V).

Chapitre I

GENERALITES

Ces dernières années, les recherches sur les effets de la structure hyperfine (SHF) et du déplacement isotopique (DI) dans les spectres atomiques ont donné beaucoup d'informations sur les structures atomiques et les propriétés nucléaires. Ce développement est dû autant au perfectionnement des méthodes expérimentales qu'à celui des méthodes théoriques.

La SHF et le DI dépendent tous deux des propriétés nucléaires et des propriétés électroniques. Ces opérateurs doivent agir sur les vecteurs d'état dans le sous-espace nucléaire et dans le sous-espace électronique. Nous pouvons donc affirmer que la SHF et le DI nous amènent à une meilleure compréhension des fonctions d'ondes atomiques

et apportent des informations sur le spin, les moments et le rayon nucléaires, par exemple :

- les moments nucléaires peuvent être déterminés entre autres par résonance magnétique du jet atomique (méthode ABMR*) ou par mesure de SHF dans les atomes muoniques [1] ;

- le rayon quadratique moyen de la charge nucléaire peut être obtenu par des mesures sur le DI optique avec "calibration" par des mesures sur atomes muoniques [2] ou sur transitions de rayons X [3].

L'utilisation des lasers à colorant accordables dans la méthode ABMR a ouvert un nouveau champ d'application dans la spectroscopie de radiofréquence, en association avec le séparateur à isotopes ISOLDE au CERN [4], en rendant possible la mesure des spins et des rayons nucléaires d'isotopes de courte durée de vie.

Le développement de la méthode de production des jets atomiques intenses [5] a permis des études sur des atomes des séries 4d et 5d , parce que ces métaux sont très réfractaires.

Dans notre travail, nous nous intéressons uniquement à l'interprétation théorique de la partie électronique.

Comme outil de travail nous utilisons beaucoup les contributions de second ordre croisé (SOC) entre l'opérateur de répulsion coulombien

---

* de l'anglais "Atomic Beam Magnetic Resonance".

G et l'opérateur de structure hyperfine ou l'opérateur de déplacement isotopique :

$$\delta_{SOC} = 2 \sum_X (\Psi_0|G|X)(X|O|\Psi_0) / (E_0 - E_X) \qquad (1)$$

La somme est faite sur tous les états monoconfigurationnels X différents de Ψ_0 . E_0 et E_X sont les énergies d'ordre zéro des états Ψ_0 et X respectivement.

Les états X se déduisent de Ψ_0 par des excitations d'un ou deux électrons. Ici nous utiliserons les définitions suivantes :

- Dans le cas de monoexcitation, nous parlerons des effets de polarisation du coeur, que nous appellerons polarisation de spin si l'orbitale en question est une orbitale s ;

- Pour les biexcitations, nous parlerons d'effets de corrélation.

Wolter [6] a montré que la contribution du continuum est très importante, et il y a même des cas où la contribution du continuum est beaucoup plus importante que la contribution du spectre discret. Pour la monoexcitation d'une configuration $n\ell^N$ nous pouvons avoir trois sortes d'excitations :

1 - Un électron d'une sous-couche complète vers une sous-couche vide :

$$n'\ell'^{4\ell'+2}\ n\ell^N \rightarrow n'\ell'^{4\ell'+1}\ n\ell^N\ n''\ell'' \quad .$$

2 - Un électron d'une sous-couche complète vers la sous-couche ouverte :

$$n'\ell'^{4\ell+2}\ n\ell^N \rightarrow n'\ell'^{4\ell'+1}\ n\ell^{N+1} \quad .$$

3 - Un électron de la sous-couche ouverte vers une sous-couche vide :

$$n\ell^N \rightarrow n\ell^{N-1}\ n''\ell'' \quad .$$

Le nombre d'excitations dans la formule (1) est a priori infini, mais pour les cas 1 et 3 Löwdin et Shull [7] ont montré qu'il en suffit d'une seule pour tenir compte de tout le spectre discret et du continuum, si l'on utilise la méthode variationnelle. Ceci nous montre l'importance des orbitales virtuelles (ou corrélantes) pour l'étude des grandeurs physiques.

A - STRUCTURE HYPERFINE.

Les détails des méthodes expérimentales de SHF sont donnés pour les alcalins par Arimondo et al. [8] et pour les atomes des séries nd par Büttgenbach [9] .

Nous nous intéressons uniquement à calculer avec précision la partie électronique, donc les effets du mélange de configurations et les effets relativistes.

Feneuille et Armstrong [10] ont montré que les effets de la relativité et du mélange des configurations ne sont pas additifs quand ils sont grands. Mais, si nous utilisons des opérateurs effectifs, nous pouvons avoir des paramètres qui permettent de comparer aux valeurs expérimentales les contributions relativistes, celles de polarisation du coeur et celles des corrélations.

a - Hamiltonien.

L'hamiltonien non-relativiste pour un simple électron dans le

champ du noyau est :

$$H = \frac{1}{2m}\left[\vec{P} - q\,\vec{A}(\vec{R})\right]^2 + q\,U(\vec{R}) + \frac{2\mu_B}{\hbar}\vec{S}\cdot\vec{B} \qquad (2)$$

où $\vec{P}$ et $\vec{R}$ sont les vecteurs d'impulsion et de position de l'électron, $\vec{S}$ est son spin, $\vec{B}$ est le champ magnétique du noyau et μ_B est le magnéton de Bohr. $\vec{A}(\vec{R})$ et $U(\vec{R})$ sont les potentiels vectoriel et scalaire, auxquels nous pouvons associer un développement multipolaire [11,12] . Alors l'hamiltonien représentant les interactions entre le noyau et les électrons se met sous la forme :

$$H = H_0 + \sum_{K\geq 1} (T^{(K)}.Y^{(K)}) \qquad (3)$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - e\,V_0(R)$$

où $V_0(R)$ représente l'interaction électrostatique de l'électron avec la distribution sphérique de la charge nucléaire. $T^{(K)}$ est l'opérateur tensoriel de rang K qui agit dans l'espace électronique et qui est lié à la contribution des développements du potentiel vectoriel $\vec{A}(\vec{R})$ et du potentiel scalaire $U(\vec{R})$. $Y^{(K)}$ est l'opérateur tensoriel de rang K pour l'espace nucléaire.

Les règles de sélection pour les opérateurs multipolaires sont liées à la parité, qui est $(-1)^K$ pour les opérateurs multipolaires électriques et $(-1)^{K+1}$ pour les opérateurs multipolaires magnétiques [11] .

Dans le cas traité ici nous nous sommes intéressés à un seul niveau nucléaire . D'après leur parité, les opérateurs multipolaires

ont la valeur de K paire pour les contributions électriques et impaire pour les contributions magnétiques.

Pour la détermination des opérateurs tensoriels $T^{(K)}$ et $Y^{(K)}$ il est nécessaire de recourir au développement du potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{R})$ et du potentiel scalaire $U(\vec{R})$ du champ électromagnétique du noyau. Les équations de Maxwell pour le champ électromagnétique peuvent être complètement décrites en fonction de $\vec{A}(\vec{R})$ et $U(\vec{R})$. Cependant, pour la détermination des potentiels, il faut d'autres conditions. Généralement on utilise la jauge de Coulomb, ou $\vec{\nabla}\cdot\vec{A}=0$, surtout pour traiter des cas stationnaires. Lindgren et Rosen [13] ont utilisé cette technique et ils ont trouvé :

$$T^{(1)} = 2\frac{\mu_0}{4\pi}\mu_B\left[\frac{\ell^{(1)}}{r^3} - \frac{\sqrt{10}}{r^3}\{s^{(1)}\cdot C^{(2)}\}^{(1)} + \frac{8\pi}{3}\delta(\vec{r})\, s^{(1)}\right] \qquad (3a)$$

$$T^{(2)} = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{C^{(2)}}{r^3} \qquad (3b)$$

où $C^{(K)}$ est l'opérateur tensoriel de rang K tel que la $q^{\text{ième}}$ composante soit :

$$C_q^{(K)} = \left(\frac{4\pi}{2K+1}\right)^{1/2} Y_q^K(\theta,\varphi) \quad ,$$

$Y^K_{(\theta,\varphi)}$ est l'harmonique sphérique normalisée.

Pour $K=1$ nous pouvons dire que l'hamiltonien de SHF décrit le couplage entre le dipôle magnétique associé au moment de spin nucléaire et le champ magnétique créé par les électrons à l'endroit du noyau. Nous pouvons écrire que :

$$Y^{(1)} = \vec{\mu}_N = \frac{\mu_N \beta_N}{I}\vec{I} \qquad (4a)$$

$$H_m = T^{(1)}.Y^{(1)} = \frac{2\beta\beta_N \mu_N}{I}\left[\frac{\ell^{(1)}}{r^3} - \frac{\sqrt{10}}{r^3}\{s^{(1)}.C^{(2)}\}^{(1)} + \frac{8\pi}{3}\delta(\vec{r})\, s^{(1)}\right].I^{(1)}$$

(4b)

Nous pouvons dire que, physiquement, le premier terme de (4) correspond au couplage entre le moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}_N$ et le champ magnétique $\vec{B}_L = \frac{-\mu_0}{4\pi}\frac{e}{m}\frac{\vec{L}}{r^3}$ créé par la rotation de l'électron. Le deuxième terme de l'expression (4) correspond à l'interaction dipôle-dipôle entre les deux moments magnétiques $\vec{\mu}_N$ et $\frac{-2\mu_B}{\hbar}\vec{s}$; il est égal à zéro pour les électrons de sous-couche $\ell=0$. Pour le troisième terme c'est le couplage entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ interne au noyau. Ce terme que l'on appelle terme de contact de Fermi n'est différent de zéro que pour les électrons des sous-couches s . Dans le schéma relativiste, il intervient aussi pour les électrons des sous-couches $p_{1/2}$.

Pour K=2 nous avons la contribution de l'interaction du moment quadrupolaire électrique du noyau avec le champ électrique produit par les électrons, avec :

$$Y^{(2)} = \frac{e}{2}\frac{\sqrt{6}}{I(2I-1)}Q\{I\cdot I\}^{(2)} \qquad (5)$$

Q est le moment quadrupolaire nucléaire et $\{I\cdot I\}^{(2)}$ est un opérateur tensoriel de rang deux construit à partir de l'opérateur moment nucléaire $\vec{I}$, alors :

$$H_E = T^{(2)}.Y^{(2)} = -\frac{e^2\sqrt{6}}{8\pi\,\varepsilon_0}\frac{Q}{r^3\, I(2I-1)}C^{(2)}.\left\{I^{(1)}.I^{(1)}\right\}^{(2)} . \qquad (6)$$

b - Formule de Casimir.

La fonction d'onde doit représenter l'état des électrons et du noyau. Mais, comme nous sommes intéressés seulement aux niveaux des spectres atomiques et comme les énergies utilisées pour exciter l'atmosphère électronique de l'atome sont trop faibles pour exciter le noyau, un seul niveau nucléaire suffit qui est généralement le fondamental. Nous le représentons par le ket $|I\ M_I)$, où $\vec{I}$ est le moment angulaire et M_I sa projection sur Oz . La fonction d'onde représentant les états nucléaire et atomique peut être développée comme un produit du type $|\alpha\ J\ I\ M_J\ M_I)$, où $\vec{J}$ est le moment total dans l'espace électronique, M_J sa projection et où α spécifie le couplage électronique.

Les effets de l'hamiltonien de SHF sont très faibles par rapport à H_0 . Alors, nous pouvons le traiter comme un perturbateur. Ici nous nous limitons aux valeurs K=1 et K=2 , c'est-à-dire aux contributions dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique ; pour K=3 et K=4 les contributions sont très petites par rapport à celles pour K=1 et 2 , et leur observation expérimentale est très difficile. Ils ont été étudiés par Schwarz [14,15] et Malli et Fraga [16].

Le couplage du moment angulaire $\vec{J}$ et du moment nucléaire $\vec{I}$ donne plusieurs états SHF.

Nous pouvons définir l'opérateur moment angulaire total $\vec{F} = \vec{J}+\vec{I}$, ce qui nous amène à l'état couplé $|\alpha\ J\ I\ F\ M_F)$. Alors le déplacement hyperfin du niveau fin $\alpha\ J$ au premier ordre est :

$$W = (\alpha\ J\ I\ F\ M_F|H_{SHF}|\alpha\ J\ I\ F\ M_F) \qquad (7)$$

$$W = \sum_{K=1,2} (-1)^{J+I+F} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ I & J & K \end{Bmatrix} (\alpha\ J \| T^{(K)} \| \alpha\ J)(I \| Y^{(K)} \| I) \quad . \qquad (8)$$

Le symbole 6-j nous donne la règle de sélection pour K, qui doit avoir la valeur maximum telle que $K_{max} = \min(2I,2J)$. Nous pouvons trouver l'expression littérale des symboles 6-j dans Edmonds [17]. Dans la même référence nous trouvons aussi l'expression pour l'élément de matrice réduit de $(I \| I \| I)$ et la formule pour les deux opérateurs tensoriels couplés qui agissent sur le même système (cas de $(I \| Y^{(2)} \| I)$). Nous pouvons alors écrire l'expression pour la contribution à l'énergie au premier ordre de la structure hyperfine (dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique) :

$$W_{\alpha J I F} = \frac{1}{2} A_{\alpha J} K + B_{\alpha J} \frac{3K(K+1) - 4I(I+1)\ J(J+1)}{8I(2I-1)\ J(2J-1)} \quad . \qquad (9)$$

$A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$ sont respectivement les constantes dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique du niveau $\alpha\ J$

$$K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

$$A_{\alpha J} = \frac{(\alpha\ J \| T^{(1)} \| \alpha\ J)}{[J(J+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}}} \frac{\mu_N \beta_N}{I}$$

$$B_{\alpha J} = (\alpha\ J \| T^{(2)} \| \alpha\ J) \frac{[J(2J-1)]^{\frac{1}{2}}}{[(J+1)(2J+1)(2J+3)]^{\frac{1}{2}}} Q \quad . \qquad (10)$$

c - <u>Constantes de structure hyperfine électronique</u>.

Généralement, on définit les éléments de matrice réduits de (10) en fonction des paramètres radiaux que l'on appelle constantes de SHF des électrons et qui s'écrivent :

partie magnétique :

$$a_{n\ell} = \frac{2\beta\beta_N \mu_N}{I} \langle r^{-3} \rangle_{n\ell} \quad , \quad \ell \neq 0 \quad ,$$

$$a_{ns} = \frac{16\pi}{3} \frac{\beta\beta_N \mu_N}{I} |\Psi_{ns}(0)|^2 \quad , \quad \ell = 0 \quad ; \tag{11a}$$

partie électrique :

$$b_{n\ell} = e^2 Q \langle r^{-3} \rangle_{n\ell} \quad , \quad \ell \neq 0 \tag{11b}$$

où

$$\langle r^{-3} \rangle_{n\ell} = \int_0^\infty |R_{n\ell}(r)|^2 \frac{1}{r^3} dr \quad , \quad \ell \neq 0$$

$$|\Psi_{ns}(0)|^2 = \int |\Psi_{ns}(r)|^2 \delta(\vec{r}) \, d \quad , \quad \ell = 0 \quad . \tag{12}$$

Nous pouvons remarquer qu'au premier ordre il n'y a pas de différence entre les quantités $\langle r^{-3} \rangle$ pour les différents termes de la SHF.

La méthode paramétrique consiste à déterminer les $a_{n\ell}$ et $b_{n\ell}$ quand sont connues expérimentalement les valeurs de $A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$ pour plusieurs niveaux.

Une autre façon de voir le problème c'est de calculer directement les constantes électroniques de SHF par une méthode "ab initio", par exemple celle de Hartree-Fock. C'est cette méthode que nous utiliserons dans notre travail.

L'interprétation des résultats expérimentaux de mesures de SHF très précises portant sur plusieurs niveaux appartenant à une même configuration n'est possible que si l'on tient compte d'autres effets, tels que les corrections dues au mélange de configurations, aux effets relativistes, etc.

d - Effets du mélange de configurations.

α - Polarisation du cœur.

Dans le modèle du champ central les sous-couches complètes ont la symétrie sphérique et la contribution à la SHF est entièrement due aux électrons de valence. Abragam et al. [18] ont étudié la configuration $3d^5$ dans Mn^{++} et ont introduit la notion de polarisation du cœur. Cette polarisation résulte de l'interaction des électrons de valence avec les électrons des sous-couches complètes. Cet effet correspond à l'excitation d'un électron $n\ell$ des sous-couches complètes vers une orbitale $n'\ell'$ vide, qui va amener une distorsion à l'orbitale électronique, qui n'aura plus une symétrie sphérique, et donc une contribution à la SHF.

Pour le terme de contact de la SHF magnétique ce sont les excitations des électrons s qui comptent et on parle alors de "polarisation de spin". On peut utiliser la méthode MCHF pour calculer "ab initio" les effets des diverses excitations, mais aussi la méthode HF avec polarisation de spin (HFPS*) , qui consiste à associer deux spin-orbitales différentes à l'orbitale $n\ell$, avec des projections de spin et des fonctions radiales différentes.

Dans le modèle HFPS , l'énergie de l'atome ne contient de terme électrostatique d'échange qu'entre électrons de même projection de spin m_s , comme il est bien connu (Condon et Shortley, page 176, eq. 13) [19].

---

* Programme écrit par Froese-Fischer et modifié par Bagus.

Donc les parties radiales des spin-orbitales $n\ell,m_s=+\frac{1}{2}$ et $n\ell,m_s=-\frac{1}{2}$ seront différentes à la sortie du processus auto-cohérent de Hartree-Fock s'il y a des nombres différente d'électrons $m_s=+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ dans une sous-couche quelconque. En particulier, leurs densités de probabilité en $r=0$ seront différentes (si $\ell=0$). La valeur moyenne du terme de contact est donnée par la différence :

$$\frac{16\pi}{3}\mu_B\frac{\mu_N}{I}\beta_N\sum_n\left\{|\Psi_{ns+}(0)|^2-|\Psi_{ns-}(0)|^2\right\} \quad . \qquad (13)$$

β - Corrélation.

La fonction d'onde d'un électron en mécanique quantique est liée à la probabilité de le trouver dans une région de l'espace.

Dans un état monoconfigurationnel du champ central, la densité de probabilité de présence d'un électron ne dépend pas de la position d'un autre. Ceci est en désaccord avec l'idée physique que les électrons "évitent" d'être proches, à cause de l'interaction électrostatique répulsive entre eux : les mouvements des électrons sont "corrélés". Une façon de tenir compte de cette corrélation consiste à utiliser un état multiconfigurationnel, qui est la somme d'états monoconfigurationnels.

La méthode MCHF rend compte de la corrélation parce que la partie radiale de la fonction d'onde est construite pour rendre stationnaire l'énergie d'un état multiconfigurationnel.

e - Effets relativistes.

Les effets relativistes sur la structure hyperfine deviennent importants dès que la charge nucléaire devient supérieure à environ 50. La vitesse de l'électron au voisinage du noyau est alors proche de la vitesse de la lumière.

Il y a deux façons de tenir compte de ces effets : d'une part par un calcul complètement relativiste et, d'autre part, à travers des opérateurs effectifs.

α - Calcul purement relativiste.

L'hamiltonien de Dirac pour un simple électron est :

$$H_0 = c\,\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta\, mc^2 - \frac{Z e^2}{r} \qquad (14)$$

avec $\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$ et $\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$ où $\vec{\sigma}$ est la matrice de Pauli et I est la matrice unité d'ordre 2.

L'interaction dipolaire magnétique entre le moment dipolaire magnétique du noyau $\vec{\mu}_N$ et l'électron est donnée par le potentiel-vecteur :

$$\vec{A} = \vec{\mu}_N \times \frac{\vec{r}}{r^3} \quad , \qquad (15)$$

et la perturbation due à ce potentiel-vecteur introduit dans l'hamiltonien le terme supplémentaire

$$H_m^R = e\,\vec{\alpha}\cdot\vec{A}(\vec{r}) \quad . \qquad (16)$$

D'après l'expression (4a), sachant que $\vec{\alpha}\cdot A(\vec{r}) = \vec{\mu}_N \cdot \frac{(\vec{\alpha}\times\vec{r})}{r^3}$ et utilisant les propriétés de l'opérateur tensoriel :

$$\frac{\vec{\alpha}\times\vec{r}}{r^3} = i\,\frac{\sqrt{2}}{r^2}\left\{\alpha^{(1)}\,C^{(1)}\right\}^{(1)}$$

nous avons :

$$H_m^R = i\sqrt{2}\,e\,\mu_N\,\frac{\beta_N}{I}\,\frac{I}{r^2}\left\{\alpha^{(1)}\,C^{(1)}\right\}^{(1)}\cdot I^{(1)} \quad . \tag{17}$$

Utilisant (7) et (8), l'élément de matrice réduit de H_m^R dans le sous-espace électronique s'écrit :

$$(a\,\|\,X\,\|\,b) = i\sqrt{2}\,e\,\mu_N\,\frac{\beta_N}{I}(n'\ell'j'\|\frac{1}{r^2}\{\alpha^{(1)}\,C^{(1)}\}^{(1)}\|\,n\ell j) \quad . \tag{18}$$

Pour le cas à plusieurs électrons nous pouvons généraliser ce résultat en une somme sur tous les électrons des sous-couches ouvertes.

Utilisant la formule (4b) de l'Appendice I, nous obtenons :

$$(a\,\|\,X\,\|\,b) = e\,\mu_N\,\beta_N\,(-1)^{\ell}\,\{2[j,j']\}^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix} j' & I & j \\ \frac{1}{2} & -1 & \frac{1}{2}\end{pmatrix}\times\frac{1}{2}\left[1+(-1)^{\ell+\ell'}\right]\times$$

$$\left\{\Delta(1,\bar{\ell}',\ell)\int_0^\infty\frac{F'G}{r^2}\,dr + \Delta(1,\ell',\bar{\ell})\int_0^\infty\frac{FG'}{r^2}\,dr\right\} \tag{19a}$$

où :

$$(a\,\|\,X\,\|\,b) = e\,\mu_N\,\frac{\beta_N}{I}\,\langle r^{-2}\rangle_{n\ell-n'\ell'} \quad . \tag{19b}$$

Multipliant la quantité $e\,\mu_N\,\frac{\beta_N}{I}$ par $\frac{\mu_0\,c}{4\pi}$ pour la rationaliser, nous obtenons

$$(a\,\|\,X\,\|\,b) = 26157\,\frac{\mu_N}{I}\,\langle r^{-2}\rangle_{n\ell-n'\ell'} \quad \text{MHz} \tag{19c}$$

avec $\langle r^{-2}\rangle$ en unités atomiques et μ_N en magnétons nucléaires.

L'interaction entre un électron et le moment quadrupolaire électrique du noyau est donnée par l'hamiltonien de l'expression (6),

aussi bien dans le schéma relativiste que non-relativiste.

Utilisant la formule (4a) dans l'Appendice I, la partie électronique de l'interaction quadrupolaire électrique est :

$$(n'\ell'j' \| C^{(2)} \| n\ell j) = (-1)^{j'-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j' & 2 & j \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \frac{1}{2} [1+(-1)^{\ell+\ell'}]$$

$$\times [j,j']^{\frac{1}{2}} \times \Delta(2,\ell,\ell') \int_0^\infty \frac{GG'+FF'}{r^3} \, dr \, . \quad (20)$$

β - Opérateur effectif.

L'introduction du formalisme des opérateurs effectifs par Sandars et Beck [20] pour la structure hyperfine non seulement a rendu possible le calcul relativiste dans les spectres à N-électrons, à l'époque, mais, en plus, a facilité la comparaison avec les valeurs expérimentales de niveaux qui sont généralement en couplage LS.

Ils ont montré qu'on peut trouver un opérateur équivalent ("opérateur effectif") qui, calculé entre états non relativistes $|\ >$, donne les mêmes éléments de matrice réduits que l'opérateur relativiste de l'équation (17) (ou de l'expression (6)) calculé entre états relativistes $|\ )$.

$$\langle n\ell j \| T_{eff}^{(K)} \| n'\ell'j' \rangle = (n\ell j \| X \| n'\ell'j') \quad (21)$$

tel que pour K=1

$$T_{eff}^{(1)} = \sum_{\substack{\mu\nu \\ n'\ell', n\ell}} A_{\mu\nu}^{1} (n\ell, n'\ell') \, W^{(\mu\nu)1}(n\ell, n'\ell') \quad (22)$$

$W^{(\mu\nu)1}(n\ell, n'\ell')$ est l'opérateur tensoriel double défini par son élément

de matrice réduit

$$\langle n_1\ell_1 \| W^{(\mu\nu)}(n\ell,n'\ell') \| n_2\ell_2\rangle = [\mu,\nu]^{\frac{1}{2}} \delta(n_1\ell_1,n\ell)\, \delta(n_2\ell_2,n'\ell') \quad . \tag{23}$$

Les coefficients $A^1_{\mu\nu}$ sont alors égaux à

$$A^1_{\mu\nu}(n\ell,n'\ell') = \sum_{jj'} [j,j',\mu,\nu]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \mu \\ \ell & \ell' & \nu \\ j & j' & 1 \end{Bmatrix} (n\ell j \| \frac{1}{r^2} \{\alpha\, C^{(1)}\}^1 \| n'\ell' j') \tag{24}$$

Généralement on néglige les mélanges de configurations et $T^{(1)}_{eff}$ se réduit à

$$T^{(1)}_{eff} = \sum_{n\ell} \left\{ a^{10}_{n\ell}\, W^{(10)1}_{(n\ell)} + a^{12}_{n\ell}\, W^{(12)1}_{(n\ell)} + a^{01}_{n\ell}\, W^{(01)1}_{(n\ell)} \right\} \quad . \tag{25}$$

Nous pouvons écrire cette expression sous une autre forme, de même que $T^{(2)}_{eff}$ qui correspond à la partie quadrupolaire [13] ,

$$T^{(1)}_{eff} = e\, \frac{\mu_0}{4\pi}\, \beta_N\, \frac{\mu_N}{I} \sum_{n\ell} \left\{ \ell^{(1)} \langle r^{-3}_{n\ell}\rangle_{01} - \sqrt{10}\, (s^{(1)}.C^{(2)})^{(1)}\, \langle r^{-3}_{n\ell}\rangle_{12} + s^{(1)}\, \langle r^{-3}_{n\ell}\rangle_{10} \right\}$$

$$T^{(2)}_{eff} = \sum_{n\ell} \left\{ -C^{(2)} \langle r^{-3}_{n\ell}\rangle_{02} + (\tfrac{3}{10})^{\frac{1}{2}}\, U^{(11)2}\, \langle r^{-3}_{n\ell}\rangle_{11} + (\tfrac{3}{10})^{\frac{1}{2}}\, U^{(13)2}\, \langle r^{-3}_{n\ell}\rangle_{13} \right\} \tag{26}$$

où les $\langle r^{-3}\rangle_{\mu\nu}$ sont [20,21]

$$\langle r^{-3}\rangle_{01} = \frac{2c}{(2\ell+1)^2} \left[-(\ell+1)\, P_{++} + \ell\, P_{--} + P_{+-} \right] \tag{27a}$$

$$\langle r^{-3}\rangle_{12} = \frac{2c}{3(2\ell+1)^2} \left[2(\ell+1)(2\ell-1)\, P_{++} + 2\ell(2\ell+3)\, P_{--} - (2\ell+3)(2\ell-1)\, P_{+-} \right]$$

$$\langle r^{-3}\rangle_{10} = -\frac{4}{3} \frac{c}{(2\ell+1)^2} \left[(\ell+1)^2\, P_{++} + \ell^2\, P_{--} + 2\ell(\ell+1)\, P_{+-} \right]$$

$$\langle r^{-3}\rangle_{02} = \frac{1}{(2\ell+1)^2}\left[(\ell+2)(2\ell-1)\ T_{++} + (2\ell+3)(\ell-1)\ T_{--} + 6T_{+-}\right]$$

$$\langle r^{-3}\rangle_{13} = \frac{-2}{2\ell-1}\left(\frac{21}{5}\,\frac{(\ell+2)(\ell-1)\ell(\ell+1)}{(2\ell+3)(2\ell+1)(2\ell-1)}\right)^{\frac{1}{2}}\left[(2\ell-1)\ T_{++} + -(2\ell+3)\ T_{--} + 4T_{+-}\right]$$

$$\langle r^{-3}\rangle_{11} = \frac{-2}{2\ell+1}\left(\frac{6\ell(\ell+1)}{5(2\ell+1)}\right)^{\frac{1}{2}}\left[-(\ell+2)\ T_{++} + (\ell-1)\ T_{--} + 3T_{+-}\right] \qquad (27b)$$

pour $\ell=0$

$$\langle r^{-3}\rangle_{10} = \frac{-4c}{3}\ P_{++}$$

où les $\pm$ correspondent à $j = \ell \pm \frac{1}{2}$

et où les $P_{jj'}$ et $T_{jj'}$ sont

$$P_{jj'} = \int_0^\infty \left(G_j(r)\ F_{j'}(r) + F_j(r)\ G_{j'}(r)\right)\frac{1}{r^2}\,dr \qquad (28a)$$

$$T_{jj'} = \int_0^\infty \left(G_j(r)\ G_{j'}(r) + F_j(r)\ F_{j'}(r)\right)\frac{1}{r^3}\,dr \qquad (28b)$$

$G(r)$ et $F(r)$ sont la grande et la petite composante radiale de la fonction d'onde relativiste.

Dans la limite non relativiste pour un électron $n\ell$:

$$\langle r^{-3}\rangle_{10} = \langle r^{-3}\rangle_{11} = \langle r^{-3}\rangle_{13} = 0 \qquad (29)$$

$$\ell\neq 0$$

$$\langle r^{-3}\rangle_{02} = \langle r^{-3}\rangle_{01} = \langle r^{-3}\rangle_{12} = \langle r^{-3}\rangle_{n\ell}$$

$$\langle r^{-3}\rangle_{10} = \frac{8\pi}{3}\left|\Psi_{ns}(0)\right|^2 \quad .$$

Comme nous pouvons le remarquer en (16), les termes $U^{(13)2}$ et $U^{(11)2}$ n'ont pas leurs équivalents dans un traitement non-relativiste. Pour plus de détails voir Armstrong [21] et Lindgren et Rosén [13] .

B - DEPLACEMENT ISOTOPIQUE.

Le noyau de l'atome n'est pas infiniment lourd ni ponctuel ; ceci cause un déplacement dans le niveau de l'énergie atomique. La correction au hamiltonien pour un atome avec noyau infiniment lourd et ponctuel est représentée par les opérateurs du déplacement isotopique de masse (DM) et du déplacement isotopique de volume (DV) .

Le DM vient du mouvement du noyau autour du centre de gravité de l'atome et le DV vient du fait que le volume nucléaire est fini, ce qui amène à un potentiel électrostatique nucléaire non coulombien (ce qui signifie, dans la suite, non proportionnel à $\frac{1}{r}$) .

Le DI pour un niveau i entre les isotopes A et A' est :

$$\delta^{AA'}_{\nu_i} = \delta^{AA'}_{i\nu_{DM}} + \delta^{AA'}_{i\nu_{DV}} \quad . \tag{30}$$

Le DV est presque inexistant pour $Z \leqslant 30$ et DM est petit pour $Z \geqslant 58$. Entre ces deux régions le DM et le DV ont la même importance, ce qui rend encore plus délicate la séparation précise des deux parties de DI . Ces difficultés ont été en partie résolues à travers l'utilisation de graphiques de King [22] accompagnés de déplacements isotopiques de rayons X [3] et/ou d'atomes muoniques [2] .

Pour les signes par convention on a :

1 - Si les isotopes les plus lourds apparaissent aux plus grands nombres d'onde on dit que le DI d'une raie est positif.

2 - Le déplacement isotopique dans une raie est égal à celui du niveau

supérieur moins celui du niveau inférieur.

Avec ces deux conventions, le signe de tous les types de DI est bien déterminé.

Au premier ordre, le DM a la même valeur pour tous les niveaux d'un terme Russell-Saunders pur et le DV a la même valeur pour tous les niveaux d'une même configuration. Cependant on trouve en général des DM et des DV différents pour différents termes RS ou même pour différents niveaux d'un terme donné. Ces différences sont dues à la contribution de second ordre et aux effets relativistes [23] .

L'ensemble de ces variations du DI dans une configuration peut être interprété, DM et DV mêlés, par une approche paramétrique comme celles de Stone [24] et de Bauche [25 , 26].

a - Déplacement de masse (DM).

Le noyau n'étant pas exactement le centre de masse de l'atome, il faut ajouter au hamiltonien avec noyau fixe le terme d'énergie cinétique dû au noyau $\frac{1}{2}\frac{P_N^2}{M}$. Dans le référentiel du centre de masse, nous savons que $\vec{P}_N = -\sum_i \vec{P}_i$, où $\vec{P}_i$ est l'impulsion de chaque électron. Le hamiltonien est donc :

$$H_m = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{M}\sum_{i>j} \vec{P}_i \cdot \vec{P}_j - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad . \qquad (31)$$

Le deuxième terme est l'opérateur du DI de masse normal ou de Bohr et le troisième terme celui du DI de masse spécifique (DMS).

α - Effet de masse normal.

Si nous faisons le changement de variables $\vec{P}_i = \frac{\mu}{m}\vec{P}'_i$, $\vec{r}_i = \frac{m}{\mu}\vec{r}'_i$, où μ est la masse réduite $\mu = \frac{m \cdot M}{m+M}$, et si nous retirons le terme $\frac{1}{M}\sum_{i>j}\vec{P}_i\vec{P}_j$ responsable de la contribution du DI de masse spécifique, nous avons :

$$H_M^B \Psi_M^B (\tfrac{m}{\mu}\vec{r}') = \tfrac{m}{\mu} E_M^B \Psi(\tfrac{m}{\mu}\vec{r}') \quad . \tag{32}$$

Pour un noyau infiniment lourd nous avons :

$$\tfrac{m}{\mu} E_M^B = E_\infty \quad \text{et} \quad \Psi_M^B(\tfrac{m}{\mu}\vec{r}') = \Psi_\infty(\vec{r}) \quad .$$

La contribution au DI normal (ou de Bohr) est :

$$\delta^B = E_M^B - E_\infty = (1 - \tfrac{m}{\mu}) E_M^B > 0 \quad . \tag{33}$$

Généralement, E_M^B n'est pas connue explicitement, alors nous remplaçons par E_M^{exp} , qui est l'énergie obtenue expérimentalement. La quantité E_M^{exp} contient des contributions du DI de volume et des effets relativistes, mais, pour les atomes légers ces effets peuvent être négligés. Le plus intéressant est d'avoir la différence d'énergie entre les DI correspondant aux masses M_1 et M_2 ; alors le δ^B est :

$$\delta^B_{12} = \delta^B_1 - \delta^B_2 = \frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} m E_M^{exp} \tag{34}$$

où si nous voulons le déplacement dans la transition

$$\Delta\delta^B_{12} = \delta^B_{12}(\alpha J) - \delta^B_{12}(\alpha' J') = \frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2} m (E^{exp}_{(\alpha J)} - E^{exp}_{(\alpha' J')}) \quad . \tag{35}$$

Par exemple, le déplacement de masse normal entre les niveaux 36960 cm^{-1} et 37160 cm^{-1} de Sr I pour les isotopes 86 et 88 est :

$$\Delta\delta_{86-88} = \frac{200 \times 2}{1823 \times 86 \times 88} = 0.29 \times 10^{-4}\ \text{cm}^{-1} = 0.87\ \text{MHz} .$$

β - Effet de masse spécifique.

Après la découverte du DI de masse spécifique par Hughes et Eckart en 1930 [27] , un des premiers à donner son expression théorique a été Vinti [28] . Dans sa notation, le DMS d'un niveau est

$$\langle \sum \rangle = - \frac{2m}{M} R_y K \quad (\text{K en unités atomiques}) \tag{36}$$

où $\frac{m}{M}$ est le rapport entre la masse de l'électron et la masse du noyau, R_y représente un Rydberg et K est un nombre qui est une combinaison linéaire d'intégrales radiales.

Pour calculer K , on peut remarquer que l'opérateur de DMS ressemble beaucoup à l'opérateur électrostatique $G = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$. Stone [24] a vu le premier que l'opérateur de DMS $\frac{1}{M} \sum_{ij} (P_i^{(1)} \cdot P_j^{(1)})$ ressemble angulairement beaucoup à la partie $e^2 \sum_{i>j} \frac{r_<^1}{r_>^2} (C_i^{(1)} \cdot C_j^{(1)})$ de G : $C^{(1)}$ doit simplement être remplacé par $P^{(1)}$.

Nous avons besoin de l'expression des éléments de matrice réduits de $\vec{P}$. On peut exprimer l'opérateur impulsion sous la forme tensorielle [29] :

$$P^{(1)} = i \frac{\sqrt{2}}{r} \{C^{(1)} \ell^{(1)}\}^{(1)} - i C^{(1)} \frac{\partial}{\partial r} \quad . \tag{37}$$

On a :

$$(\ell \| P^{(1)} \| \ell') = (-1)^{\ell+\ell'+1} \left\{ i \sqrt{6} \sum_{\ell''} (\ell \| C^{(1)} \| \ell'')(\ell'' \| \ell^{(1)} \| \ell') \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \ell & \ell'' & \ell' \end{Bmatrix} \int_0^\infty \frac{R_\ell R_{\ell'}}{r} dr - i (\ell \| C^{(1)} \| \ell') \int_0^\infty R_\ell \frac{d}{dr} R_{\ell'} dr \right\} . \tag{38}$$

D'après le 6-j , nous voyons que les seules valeurs possibles pour ℓ sont $\ell' \pm 1$.

Les expressions pour les éléments de matrice réduits pour les opérateurs tenseurs $C^{(1)}$ et $\ell^{(1)}$ [17] sont pour $\ell = \ell'+1$

$$(\ell+1 \| C^{(1)} \| \ell) = \sqrt{\ell+1}$$

$$(\ell'' \| \ell^{(1)} \| \ell') = \delta_{\ell'' \ell'} [\ell'(\ell'+1)(2\ell'+1)]^{\frac{1}{2}}$$

et l'expression littérale du 6-j [30]

$$\begin{Bmatrix} \ell+1 & \ell & 1 \\ 1 & 1 & \ell \end{Bmatrix} = \frac{\ell}{[6\ell(2\ell+1)(\ell+1)]^{\frac{1}{2}}} \quad .$$

Nous avons :

$$(\ell+1 \| P^{(1)} \| \ell) = -i\sqrt{\ell+1} \left(\int_0^\infty R_{\ell+1} \left(\frac{d}{dr} R_\ell - \frac{\ell}{r} R_\ell \right) r^2 \, dr \right) \quad . \qquad (39)$$

L'expression entre parenthèses en (39) est l'intégrale de Vinti [28]

$$J(n_b \ \ell + 1, n_a \ \ell) \quad .$$

En utilisant maintenant la correspondance entre les parties angulaires de l'opérateur de DMS et l'opérateur G , on trouve que les coefficients des produits d'intégrales $J(n\ell + 1, n'\ell)$ intervenant dans le facteur K de Vinti (équation (36)) sont donnés par les règles suivantes :

Pour une fonction d'onde bâtie sur une seule configuration ou dans le schéma multiconfigurationnel,

a) pour tous les couples de sous-couches complètes ou incomplètes $(n\ell, n'\ell')$ nous avons la quantité

$$2\ell \frac{N}{4\ell+2} \frac{N'}{4\ell'+2} J^2(n\ell,n'\ell')$$

où $\ell = \ell'+1$ et N et N' sont les nombres des électrons pour les sous-couches $n\ell$ et $n'\ell'$ respectivement. Pour deux sous-couches complètes l'expression se réduit à $2\ell\, J^2(n\ell,n'\ell')$,

b) pour deux sous-couches incomplètes en couplage R-S, on ajoute à K le supplément $-\alpha\, J^2(n\ell,n'\ell')$, où α est le même coefficient que celui de G^1 dans l'énergie du terme Russell-Saunders repérée par rapport au centre de gravité de la configuration.

Exemple : dans le spectre de Ni I ,

$$K(3d^9 4p\ ^3P) = \sum_{n'=1}^{3} [2 \sum_{n=2}^{3} J^2(np,n's) + \frac{1}{3} J^2(4p,n's)] + \frac{18}{5} \sum_{n'=2}^{3} J^2(3d,n'p) + \frac{3}{5} J^2(3d,4p) + \frac{1}{15} J^2(3d,4p)$$

où le dernier coefficient $(\frac{1}{15})$ est l'opposé de α ;

c) les contributions à K provenant du mélange de deux configurations s'écrivent

$$-\alpha\ (-1)^X\ J(n\ell,n''\ell'')\ J(n'\ell',n'''\ell''')\quad [\text{ou}\quad -\alpha\ (-1)^X\ J^2(n\ell,n''\ell'')] ,$$

avec bien entendu $\ell = \ell''+1$ et $\ell' = \ell'''+1$, où α est le même coefficient que celui de l'intégrale de Slater R^1 (ou G^1), avec $X = \frac{1}{2}(\ell+\ell'-\ell''-\ell''')$ où les couples d'électrons (ℓ,ℓ') et (ℓ'',ℓ''') appartiennent à des configurations différentes.

Il faut faire attention car on peut échanger par exemple $n'''\ell'''$ et $n'\ell'$ dans $R^1(n\ell,n'\ell';n''\ell'',n'''\ell''')$, alors que la notation pour $J(n\ell,n''\ell'')\, J(n'\ell',n\ell''')$ n'est pas ambiguë. Ceci oblige à préciser de

quelles paires d'électrons proviennent les intégrales R^1 . Par exemple entre les configurations $4d^2$ et 5p4f , nous avons $R^1(d,d;p,f) = R^1(d,f;p,d)$ alors que la seule façon d'écrire le produit d'intégrales de Vinti est : $J(4f,4d)\ J(4d,5p)$ et la valeur de $X=0$.

Par exemple, dans notre travail de calcul raffiné du DMS du nickel, nous utilisons surtout la correction due à SOC, donnée par l'expression (1) entre l'opérateur G et l'opérateur de DMS $\sum$. Les seuls états excités X intéressants sont ceux qui donnent des éléments de matrice de G non-diagonaux qui contiennent R^1 (ou G^1).

Pour passer des expressions littérales du DMS à des valeurs numériques, il nous faut des fonctions radiales $R_{n\ell}(r)$.

Les premiers à utiliser les fonctions d'onde qui sont solutions d'une méthode "ab initio", celle de Hartree-Fock [31] , ont été Nicklas et Treanor [32] ; ils ont utilisé un ordinateur (à 72 mémoires) pour obtenir des résultats pour C et O . Par la suite, le programme de Hartree-Fock de C. F. Fischer a été utilisé pour obtenir beaucoup d'évaluations monoconfigurationnelles du DMS [33] .

Labarthe [34] a employé la méthode MCHF [35] pour l'évaluation de la contribution de second ordre croisé (SOC) de l'opérateur coulombien G et de l'opérateur de DMS pour He et Mg ; il a trouvé que l'approche SOC n'était pas suffisante.

Récemment, Mårtensson et Salomonson [36] , utilisant la méthode MBPT*

---

* de l'anglais Many-Body Perturbation Theory.

ont obtenu de bons résultats pour le DMS dans les atomes de lithium et de potassium.

Nous avons nous-même utilisé la méthode MCHF pour l'évaluation du DMS dans Ni I [37] et Sr I . Ces deux atomes ont des numéros atomiques moyens (Z=28 et Z=38) et l'application de la méthode MCHF y est beaucoup plus économique que celle de MBPT . Dans le cas du nickel, il s'agit de mélange de configurations lointaines (SOC) et, pour le strontium, du mélange de configurations proches.

Notons pour terminer que ni le nickel, ni le strontium ne sont des atomes lourds. Nous n'avons donc pas utilisé les opérateurs de corrections relativistes au déplacement de masse établis par Stone [38,39] .

b - Déplacement de volume (DV).

Alors qu'on s'attendait à ce que le déplacement isotopique décroisse avec l'augmentation de la masse nucléaire, on a observé un déplacement dans les raies spectrales pour les éléments lourds. C'est Niels Bohr [40] le premier qui a suggéré que cet effet vient du fait que le noyau est fini et a une interaction électrostatique non coulombienne avec les électrons. Nous observons donc des déplacements différents pour les divers isotopes d'un élément, dus à différentes distributions de charge dans le noyau.

Breit [41] et Rosenthal [42,43] ont donné la base de la formulation quantitative pour la partie nucléaire du DV . L'évaluation des effets des propriétés nucléaires comme la distribution de charge [44] ,

la déformation [45] , et la compressibilité [46] ont montré l'importance de l'architecture du noyau pour l'étude du DV.

Un autre facteur très important est la partie électronique. Dans une théorie classique [41 , 47] on sait que le DV d'un électron ns est proportionnel à sa densité de probabilité de présence à l'origine ($|\Psi_{ns}(0)|^2$) . En bonne approximation, d'après Bodmer [46] , on peut écrire un opérateur effectif pour le DV comme le produit d'une partie purement nucléaire et d'une autre partie purement électronique, correspondant à l'opérateur effectif

$$DV = \theta(A) \sum_i \delta(\vec{r}_i) \qquad (40)$$

où $\delta(\vec{r})$ est la distribution delta de Dirac et $\theta(A)$ est la partie nucléaire qui dépend du nombre de masse A du noyau. Dans le cas relativiste on a aussi une probabilité non-nulle de trouver des électrons $p_{1/2}$ en r=0 .

Du fait de la complexité du DV nous nous intéressons surtout à l'étude de la partie électronique. Une façon de l'aborder c'est l'utilisation de la notion phénoménologique des effets d'écran qui a été introduite par Breit [48] et systématisée par Brix et Kopfermann [49] et Blaise et Steudel [50] . Ces effets d'écran sont les mêmes pour tous les niveaux d'une configuration donnée.

Dans les atomes lourds on observe souvent des DV différents pour divers niveaux d'une même configuration. Ce phénomène est attribué de façon générale au mélange de configurations. On peut l'appeler effet d'écran différentiel dans la configuration ; cette dépendance par

rapport à J peut aussi être d'origine relativiste [51] .

α - L'effet d'écran.

Qu'est-ce que l'effet d'écran ?

On connaît bien la fonction d'onde de l'électron 1s du niveau fondamental de l'ion He^+ , qui est hydrogénoïde, correspondant à un noyau de charge Z=2 . Dans un calcul analytique classique pour le fondamental $1s^2$ de He I , nous avons une fonction hydrogénoïde correspondant à $Z=\frac{27}{16}$. Alors on peut dire que $\frac{5}{16}$ e sont cachés par le deuxième électron 1s . Pour les atomes qui ont beaucoup plus d'électrons nous pouvons aussi voir cet effet. Si nous comparons les DV $^{200}Hg - ^{202}Hg$: $\delta\nu_1$ de Hg I $5d^{10}6s^2$, $\delta\nu_2$ de Hg II $5d^{10}6s$ et $\delta\nu_3$ de Hg III $5d^{10}$, et si nous prenons comme niveau de référence le fondamental de Hg III , nous avons $\delta\nu_3 = 0$, $\delta\nu_2 = 276$ mK et $\delta\nu_1 = 440$ mK . Bien qu'il y ait deux fois plus d'électrons 6s dans le spectre I que dans le spectre II, $\delta\nu_1$ n'est pas égal à deux fois $\delta\nu_2$. Blaise et Steudel [50] définissent le facteur d'écran

$$\alpha = \frac{\delta\nu(5d^N6s^2) - \delta\nu(5d^N)}{\delta\nu(5d^N6s) - \delta\nu(5d^N)}$$

et l'exemple du mercure montre que $\alpha \simeq 1{,}6$. Un autre exemple : la configuration $5d^{10}6s6p$ de Hg I a $\delta\nu_4 = 261$ mK et la configuration $5d^9 6s6p$ de Hg II [52] $\delta\nu_5 = 350$ mK , ce qui donne l'effet d'écran des électrons 5d sur l'électron 6s :

$$\beta = \frac{\delta\nu(5d^N6s6p) - \delta\nu(5d^N)}{\delta\nu(5d^{N-1}6s6p) - \delta\nu(5d^N)} \quad .$$

Les exemples que nous avons vus sont des effets d'écran des électrons optiques entre eux, mais il peut y avoir aussi les mêmes effets sur les électrons internes. Au fond, l'effet d'écran n'est dû qu'à la variation des fonctions radiales, qui sont différentes pour chaque configuration.

Récemment Aufmuth [53] a fait des études systématiques sur les effets de deuxième ordre croisé pour le DV dans les configurations $\ell^N s$, où il met en évidence l'effet d'écran différentiel par rapport au terme.

β - Expression littérale de DV.

Racah [54] et Breit [41] ont donné comme expression pour le changement d'énergie dû à un potentiel électrostatique nucléaire V_n :

$$\delta W = \int_0^{r_0} (V_n + \frac{Z e^2}{r})[f^2(r) + g^2(r)]\, dr \qquad (41)$$

où $f(r)$ et $g(r)$ sont la petite et la grande composante radiale respectivement,

Ils ont exprimé le DV comme la différence entre les δW pour des isotopes différents en fonction de la densité non-relativiste de charge du noyau $|\Psi_{(0)}|^2$.

Actuellement on définit [55] le DV pour un niveau i

$$\delta V_i^{AA'} = F_i \lambda^{AA'} \qquad (42)$$

avec $F_i = E_i f(Z)$

et $\lambda^{AA'} \simeq \delta^{AA'} \langle r^2 \rangle$, variation de la moyenne du carré du rayon

nucléaire entre les isotopes A et A' . f(Z) est une fonction connue [56,57] qui croît avec Z et qui tient compte des effets relativistes et de la correction due au volume nucléaire fini. E_i est la partie électronique de $|\Psi_{(0)}|_i^2$ et du facteur d'écran.

Dans un calcul "ab initio" non relativiste, comme par exemple le programme de Froese Fischer [58]

$$|\Psi_{ns}(0)|^2 = \frac{A_0^2(ns)}{4\pi}$$

$$A_0(n\ell) = \left[\frac{P_{n\ell}(r)}{r^{\ell+1}}\right]_{r\to 0} \qquad (43)$$

où $P_{n\ell}(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde non-relativiste.

Alors, pour la transition entre deux niveaux le DV est :

$$\delta_v^{AA'} = \frac{\pi a_0^3}{Z} \Delta|\Psi_{(0)}|^2 f(Z) \delta_{\langle r^2\rangle}^{AA'} \qquad (44)$$

où $\Delta|\Psi_{(0)}|^2$ est la variation d'un niveau à l'autre de la densité électronique totale $|\Psi_{(0)}|^2$, et a_0 le rayon de Bohr.

c - Déplacement isotopique relatif.

Pour les éléments plus lourds que Zn (Z=30) et plus légers que Xe (Z=54) le DI est faible et le DM et le DV sont à peu près du même ordre de grandeur.

Un des outils très utile aux expérimentateurs pour séparer le DM et le DV est le graphique de King [22] .

Nous pouvons récrire l'expression (30) pour le DI :

$$\delta V_i^{AA'} = M_i \frac{A - A'}{AA'} + F_i \lambda^{AA'} \qquad (45)$$

où M_i est la partie électronique de la somme du déplacement de Bohr et du déplacement de masse spécifique.

Pour la détermination de DM dans les mesures de DI optique, le plus grand obstacle est la connaissance de $\lambda^{AA'}$. Si nous pouvons mesurer plus qu'une transition, nous pouvons écrire une fonctionnelle qui relie les valeurs mesurées :

$$\frac{AA'}{A - A'} \delta V_i^{AA'} = \frac{F_i}{F_j} \frac{AA'}{A - A'} \delta V_j^{AA'} + \left(M_i - M_j \frac{F_i}{F_j}\right) \quad . \qquad (46)$$

Alors nous pouvons tracer une droite avec les coordonnées données par la transition i : $X_i = \frac{AA'}{A - A'} \delta V_i^{AA'}$ et par la transition j : $X_j = \frac{AA'}{A - A'} \delta V_j^{AA'}$. La pente de cette droite nous donne le rapport $\frac{F_i}{F_j}$ avec, pour une transition optique :

$$\frac{F_i}{F_j} = \frac{E_i}{E_j} \quad \text{(voir (42))} \ ;$$

son ordonnée à l'origine nous donne une relation entre M_i et M_j linéaire.

En principe, sous certaines conditions [59] , on peut utiliser des données du DI des rayons X, au moyen de la droite de King, pour déterminer des paramètres pour les transitions optiques. On peut aussi utiliser, pour construire la droite de King, des données venant des mesures de DI pour les atomes muoniques et en déduire, à certaines conditions [60 , 61] , la détermination des paramètres F_i et M_i des transitions optiques.

Généralement, pour les isotopes pairs, les points expérimentaux sont bien alignés, ce qui donne un bon accord avec la relation (46) . Pour les isotopes impairs, il peut y avoir un écart dû au phénomène de SHF [62 , 94] ; pour un type multipolaire quelconque, l'effet de SHF sur le centre de gravité d'un niveau est nul au premier ordre seulement. L'écart à la droit de King peut être expliqué par les effets de deuxième ordre sur la SHF.

Chapitre II

DETERMINATION D'ORBITALES RELATIVISTES VIRTUELLES

Pour l'étude des contributions aux effets nucléaires dans les spectres atomiques, comme pour d'autres effets, le mélange de configurations joue un rôle très important, dans les calculs relativistes aussi bien que dans les calculs non-relativistes. Ce fait nous a motivé à construire un programme dont les résultats seraient une bonne fonction radiale pour une orbitale relativiste "virtuelle" (ou "corrélante") à l'entrée d'un calcul multiconfigurationnel de Dirac-Fock (MCDF).

Les programmes relativistes, comme par exemple celui de Desclaux [63] nous permettent d'effectuer facilement des calculs avec le mélange des configurations au sens relativiste (même "$n\ell$" , mais "j" différent). Par contre, si nous voulons prendre en considération d'autres configurations avec "$n\ell$" différent, nous n'aurons pas le même succès (la convergence du calcul devient très difficile). A partir de ce constat et en tenant compte qu'il existe déjà des programmes qui calculent des orbitales virtuelles pour les cas non-relativistes [64],

nous avons voulu élaborer un programme qui serait en mesure de construire des orbitales virtuelles relativistes qui seraient une bonne approximation pour le programme de Desclaux.

A - EQUATION DE DIRAC.

L'hamiltonien relativiste le plus utilisé pour l'atome à N électrons est :

$$\mathcal{H} = H_0 + G + H_B \tag{1}$$

où

$$H_0 = \sum_i H^D_{(i)} = \sum_i [c\ \vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + \beta_i\ mc^2 - Z\ \frac{e^2}{r_i}] \quad . \tag{2}$$

H^D_i est l'hamiltonien de Dirac pour l'électron i ;

$$G = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{3}$$

où $\frac{e^2}{r_{ij}}$ est l'interaction électrostatique entre les électrons i et j ;

$$H_B = \sum_{i>j} \left\{ - \frac{e^2}{r_{ij}}\ \vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j + \frac{e^2}{2r_{ij}} \left(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j - \frac{(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r^2_{ij}} \right) \right\} \tag{4}$$

est l'interaction de Breit [65], où le premier terme correspond à l'interaction magnétostatique entre les électrons i et j , le second terme représente l'effet de retard de l'interaction électromagnétique. Notons que c = 137 en unités atomiques.

Comme nous nous sommes intéressés à des orbitales approximatives et que la contribution de H_B est d'ordre de grandeur $(\frac{Z}{c})^2$ par

rapport à G , nous allons la négliger.

$\vec{\alpha}$ s'exprime en fonction des matrices $\vec{\sigma}$ d'ordre 2 , qui dans la représentation de Dirac sont les matrices de Pauli et β est construit à partir de la matrice unité I d'ordre 2 .

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad .$$

De la même façon que dans la méthode de Hartree-Fock non-relativiste, nous partons de l'approximation du champ central avec l'hamiltonien H_0 (Eq. 2) qui agit sur la fonction d'état Ψ , telle que Ψ soit un produit antisymétrisé des fonctions propres de H^D , c'est-à-dire :

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \, \mathrm{Det}(\varphi_a(1)\ \varphi_b(2) \ldots\ \varphi_n(N))$$

avec :

$$H^D(i)|\varphi_a(i)) = \varepsilon_a|\varphi_a(i))$$

où ε_a est la valeur propre correspondant à l'orbitale a . φ_a représente la fonction d'onde pour un électron qui dans un champ central relativiste s'écrit, de façon générale :

$$|\varphi) = \begin{pmatrix} \dfrac{G(r)}{r}|\dfrac{1}{2}\ \ell jm) \\ i\ \dfrac{F(r)}{r}|\dfrac{1}{2}\ \bar{\ell} jm) \end{pmatrix} \qquad (5)$$

où $\bar{\ell} = 2j-\ell$ et $G(r)$ et $F(r)$ sont des fonctions radiales réelles (grande et petite composante respectivement), qui sont solutions du système d'équations différentielles couplées du premier ordre pour l'orbitale a :

$$\frac{dG_a}{dr} + \frac{\varkappa_a}{r} G_a + \left(2c - \frac{\varepsilon_a}{2c} + \frac{Y_a}{cr}\right) F_a = X_a^G$$

$$\frac{dF_a}{dr} - \frac{\varkappa_a}{r} F_a + \left(\frac{\varepsilon_a}{c} - \frac{Y_a}{cr}\right) G_a = X_a^F \qquad (6)$$

où $\varkappa = (-1)^{j+\ell+\frac{1}{2}} \left(j + \frac{1}{2}\right)$ et où les termes de potentiels direct et d'échange sont :

$$Y_a = Z - \sum_b (1 + \delta_{ab}) \sum_k \frac{A(a,b,k)}{q_a} V_k(b,b,r)$$

$$X_a^G = - \frac{1}{cr} \sum_{b \neq a} \sum_k \frac{B(a,b,k)}{q_a} F_b(r) \, V_k(a,b,r) \qquad (7)$$

$$X_a^F = \frac{1}{cr} \sum_{b \neq a} \sum_k \frac{B(a,b,k)}{q_a} G_b(r) \, V_k(a,b,r)$$

et $$V_k(a,b,r) = r \int_0^\infty U_k(r,s) \left(G_a(s) \, G_b(s) + F_a(s) \, F_b(s)\right) ds \qquad (8)$$

avec $$U_k(r,s) = \begin{cases} \dfrac{r^k}{s^{k+1}} & \text{si} \quad r \leqslant s \\ \dfrac{s^k}{r^{k+1}} & \text{si} \quad r > s \end{cases} .$$

$A(a,b,k)$ et $B(a,b,k)$ sont les coefficients angulaires pour les termes direct et d'échange respectivement. Pour plus de détails, voir Grant [66] et Lindgren et Rosén [13].

Les équations (6) sont les équations HF relativistes, où les parties angulaires sont les mêmes que pour le champ central. Par contre, les parties radiales sont obtenues par le principe variationnel de façon que l'énergie E soit stationnaire pour une variation infiniment petite des fonctions radiales, avec la condition :

$$\int_0^\infty [G_a^2(r) + F_a^2(r)]\, dr = 1 \quad .$$

L'énergie pour une configuration atomique est donnée par l'expression :

$$E = \sum_a q_a I_a + \sum_{a<b} \sum_k A(a,b,k)\, F^k(a,b) - \sum_{a<b} \sum_k B(a,b,k)\, G^k(a,b) \quad . \tag{9}$$

Les intégrales $F^k(a,b)$ et $G^k(a,b)$ sont similaires à leurs homologues non-relativistes et sont définies par :

$$F^k(a,b) = R^k(a,b;a,b)$$

$$G^k(a,b) = R^k(a,a;b,b)$$

avec $$R^k(a,b,c,d) = \int_0^\infty (G_a G_c + F_a F_c)\, \frac{1}{r}\, V_k(b,d,r)\, dr \tag{10}$$

ou $$R^k(a,b,c,d) = \int_0^\infty \int_0^\infty (G_a G_c + F_a F_c)\, U_k(r,s)\, (G_b G_d + F_b F_a)\, dr\, ds \quad .$$

L'intégrale du champ central I_a est :

$$I_a = c \int_0^\infty \Big\{ G_a \Big[\frac{d}{dr} F_a - \frac{\varkappa_a}{r} F_a + (c - \frac{Z}{r}) G_a \Big] - F_a \Big[\frac{d}{dr} G_a + \frac{\varkappa_a}{r} G_a + (c - \frac{Z}{r}) \Big] \Big\} dr \quad . \tag{11}$$

Cette partie de E va donner les équations (6) car elle n'est pas similaire à son homologue non-relativiste.

Multipliant dans l'expression (6) la première équation par $-F_a$ et la deuxième par G_a, additionnant les deux et les intégrant, nous avons la valeur de l'énergie de l'orbitale a :

$$\varepsilon_a = -2I_a - \frac{2}{q_a} \sum_b [1 + \delta(a,b)] \sum_k A(a,b,k)\, F^k(a,b) + \frac{2}{q_a} \sum_{b \neq a} \sum_k B(a,b,k)\, G^k(a,b) \quad . \tag{12}$$

On peut dire que ε_a est l'énergie nécessaire pour ôter un électron de l'orbitale a de l'atome, si nous négligeons la relaxation des autres orbitales (théorème de Koopmans).

B - METHODE NUMERIQUE POUR LE CALCUL D'UNE ORBITALE VIRTUELLE.

Nous développons l'orbitale virtuelle sur une base de fonctions analytiques. La détermination du développement de l'orbitale virtuelle sur ces fonctions de base au moyen des équations de Dirac n'est pas très évidente ; en effet dans la représentation de Dirac il existe le sous-espace des énergies positives et le sous-espace des énergies négatives. Comme les valeurs propres dans le sous-espace négatif ne sont pas à prendre en compte, puisque nous allons minimiser l'énergie, il faut avoir une façon systématique d'éliminer la contribution du continuum négatif.

Drake et Goldman [67] ont fait le calcul numérique pour un seul électron avec un ensemble de fonctions de base, du type orbitale de Slater (OTS), par résolution variationnelle des équations de Dirac. Ils ont conclu que leur méthode était capable de séparer les énergies propres liées au continuum négatif et au continuum positif. Grant [68] a montré que l'élimination du continuum négatif dépend beaucoup du choix d'ensemble des bases et non seulement de la méthode variationnelle utilisée.

Dans ce chapitre nous allons présenter la méthode que nous avons utilisée pour obtenir l'orbitale virtuelle relativiste.

Nous pouvons définir un spineur réel à deux composantes radiales :

$$\varphi(r) = \begin{pmatrix} g_{(r)} \\ f_{(r)} \end{pmatrix}$$

et l'hamiltonien monoélectronique

$$H_r = -i\sigma_y \frac{d}{dr} + \sigma_x \frac{k}{r} + \frac{\sigma_z}{\alpha} - \alpha\, v_{(r)} \qquad (e = \hbar = m = 1\ ,\ \alpha = \frac{1}{c}) \qquad (13)$$

tel que l'équation de Dirac

$$H_r\, \varphi_{(r)} = \alpha\, \varepsilon\, \varphi_{(r)}\ , \qquad (14)$$

soit satisfaite.

La fonction radiale $\varphi_{(r)}$ est écrite

$$\varphi_{(r)} = \sum_i h_i(r) \left[a_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \quad , \quad i = 1,\ldots,N \qquad (15)$$

où a_i et b_i sont des paramètres variationnels et $\{h_{(r)}\}$ est un ensemble orthonormal sur lequel l'orbitale d'essai $\varphi_{(r)}$ doit être développée. Dans notre cas ce peut être un ensemble de fonctions de base du type orbitale de Slater

$$h_n(r) = \left[\frac{2\lambda}{\Gamma[2(\gamma+n)-1]} \right]^{\frac{1}{2}} r^{\gamma+n-1}\, e^{-\lambda r} \qquad ;\quad \lambda > 0 \qquad (16)$$

ou du type de Laguerre généralisé [7, 68]

$$h_n(r) = \left[\frac{(n-1)!\ 2\lambda}{\Gamma(2\gamma+n)} \right]^{\frac{1}{2}} (2\lambda r)^{\gamma}\, e^{-\lambda r}\, L_{n-1}^{2\gamma}(2\lambda r) \qquad ;\quad \lambda > 0\ . \qquad (17)$$

$L_m^{\theta}(x)$ est le polynome de Laguerre généralisé défini par :

$$L_m^{\theta}(x) = \sum_{r=0}^{m} C_{m+\theta}^{m-r} \frac{(-x)^r}{r!} \qquad (18)$$

$\gamma = [k^2 - (Z\alpha)^2]^{\frac{1}{2}}$ et λ est un paramètre non-linéaire qui doit être ajusté.

Nous pouvons récrire l'équation (15)

$$\varphi_{(r)} = \sum_i \varphi_i = \sum_i \begin{pmatrix} G_i \\ F_i \end{pmatrix}$$

où $$G_i = \sum_j a_{ij}\, g_i \qquad \text{et} \qquad F_i = \sum_j b_{ij}\, f_i \qquad (19)$$

g_i et f_i sont respectivement la grande et la petite composante radiale de la fonction d'essai $\varphi_{(r)}$.

Avec la condition : $\int_0^{\infty} \varphi_i\, \varphi_j\, dr = \delta_{ij}$

nous avons

$$\int_0^{\infty} \varphi_i^{+}\, H_r\, \varphi_i\, dr = \alpha\, \varepsilon_i\, \delta_{ij} \qquad (20)$$

où les ε_i sont les 2N valeurs propres discrètes variationnelles telles qu'il y a N valeurs de ε positives et N valeurs de ε négatives. Drake et Goldman [67] ont utilisé un ensemble de fonctions de base du type orbitales de Slater. Ils ont montré que les N valeurs propres négatives sont liées au continuum négatif et que les N valeurs propres positives, d'après le théorème de Hylleraas-Undheim [69], sont les valeurs propres de H_r .

Comme exemple, pour $N = 2$, nous avons la matrice de H_r :

$$(a_1\ b_1\ a_2\ b_2)\begin{pmatrix} \frac{A_{11}}{\alpha^2}+C_{11}-\frac{AA_{11}}{\alpha}-\frac{\varkappa}{\alpha}E_{11} & \frac{A_{12}}{\alpha^2}+C_{12}-\frac{AA_{12}}{\alpha}-\frac{\varkappa}{\alpha}E_{12} & & \\ -\frac{B_{11}}{\alpha}+D_{11} & \frac{BB_{11}}{\alpha}-\frac{\varkappa}{\alpha}CC_{12}-\frac{B_{12}}{\alpha^2}+D_{12} & & \\ & \frac{A_{22}}{\alpha^2}+C_{22}-AA_{22}-\frac{\varkappa}{\alpha}E_{22} & & \\ & -\frac{B_{22}}{\alpha}+D_{22} & & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} \tag{21}$$

où :

$$A_{ij}=\int_0^\infty g_i\,g_j\,dr\ ,\ B_{ij}=\int_0^\infty f_i\,f_j\,dr\ ,\ C_{ij}=\int_0^\infty g_i\,v(r)\,g_j\,dr\ ,$$

$$D_{ij}=\int_0^\infty f_i\,v(r)\,f_j\,dr\ ,\ E_{ij}=\int_0^\infty g_i\,g_j\,r^{-1}\,dr\ ,\ AA_{ij}=\int_0^\infty g_i\,\frac{d}{dr}f_j\,dr\ ,$$

$$BB_{ij}=\int_0^\infty f_i\,\frac{d}{dr}g_j\,dr\ \text{ et }\ CC_{ij}=\int_0^\infty f_i\,g_j\,r^{-1}\,dr\quad . \tag{22}$$

Comme nous sommes intéressés à une orbitale virtuelle qui soit une bonne approximation pour un calcul MCDF, il faut introduire l'opérateur électrostatique G entre les fonctions de base $\binom{G_i}{F_i}$ et les orbitales $\binom{g_a}{f_a}$ du coeur. L'hamiltonien H_r est du genre champ central pour un électron.

Nous pouvons écrire les intégrales de Slater directe F^k et d'échange G^k entre la fonction de base $\binom{G_i}{F_i}$ et l'orbitale $\binom{g_a}{f_a}$:

$$\begin{aligned} F_{ia} &= a_i^2\,A_i + b_i^2\,B_i \\ G_{ia} &= a_i^2\,C_i + a_i b_i\,D_i + b_i^2\,E_i \end{aligned} \tag{23}$$

où :
$$A_i = \iint (g_i^2\, g_a^2 + g_i^2\, f_a^2)\, \frac{1}{r_{12}}\, dr_1\, dr_2$$
$$B_i = \iint (f_i^2\, g_a^2 + f_i^2\, f_a^2)\, \frac{1}{r_{12}}\, dr_1\, dr_2$$
$$C_i = \iint g_i^2\, g_a^2\, \frac{1}{r_{12}}\, dr_1\, dr_2$$
$$D_i = \iint g_i\, f_i\, g_a\, f_a\, \frac{1}{r_{12}}\, dr_1\, dr_2$$
$$E_i = \iint f_i^2\, f_a^2\, \frac{1}{r_{12}}\, dr_1\, dr_2$$

où $\frac{1}{r_{12}}$ est l'expression bien connue $\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} (C_1^k \cdot C_2^k)$.

Alors, la contribution coulombienne due à l'opérateur G sous forme de matrice pour N=2 est :

$$(a_1\ b_1\ a_2\ b_2) \begin{pmatrix} A_2 + C_1 & D_1 & 0 & 0 \\ & B_1 + E_1 & 0 & 0 \\ & & A_2 + C_2 & D_2 \\ & & & B_2 + C_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} .$$

(24)

Si nous ajoutons les expressions (21) et (24) nous avons une matrice d'opérateur $H = H_r + G$, qui nous amène à récrire l'expression (17) :

$$\int_0^\infty \varphi_i^+ H \varphi_j = \varepsilon_i\, \delta_{ij} \quad . \tag{25}$$

C - L'ALGORITHME.

Pour déterminer l'orbitale virtuelle $\varphi(r)$, nous devons d'abord choisir l'ensemble des fonctions de base, soit du type de Slater, soit un développement polynomial. Nous devons aussi choisir dans l'expression (13) le potentiel nucléaire, qui peut être le potentiel pour un noyau ponctuel $v(r) = \frac{Z}{r}$, ou un potentiel nucléaire fini à l'origine. Dans ce dernier cas, nous pouvons avoir une distribution uniforme de la charge nucléaire avec le rayon du noyau $r_0 = 1{,}2\ A^{1/3}$ (en fermi) où une distribution nucléaire de Fermi donnée par :

$$v^F(r) = \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho_n(r')\, dr'$$

où $\rho_n(r) = C_n[1 + \exp(r-r_0)/d]^{-1}$,

C_n est la constante de normalisation telle que

$$4\pi \int_0^\infty r^2\, \rho_n(r) = Z$$

et d est la constante de diffusivité.

Après avoir choisi le type de base et le type de potentiel nucléaire, prenons comme exemple un développement de $\varphi(r)$ avec deux fonctions de base $(N=2)$.

La fonction radiale $\varphi(r) = \binom{G}{F}$ a comme grande et petite composantes radiales les combinaisons linéaires des fonctions de base telles que $G = a_1 g_1 + a_2 g_2$ et $F = b_1 f_1 + b_2 f_2$, où les fonctions de base $\binom{g_i}{f_i}$ sont orthonormalisées par le processus de Schmidt entre elles et avec les orbitales du cœur $\binom{g_a}{f_a}$ qui ont la même symétrie angulaire

(même $\varkappa$) que $\varphi(r)$. Les coefficients a_i et b_i sont les composantes pour la $n^{ième}$ valeur propre positive de H. On choisit la première valeur propre, celle qui est la plus basse en énergie.

Bien entendu, la fonction propre d'essai $\varphi(r)$ obtenue dépend de la valeur du paramètre λ (éq. (16) et (17)). Cette valeur doit être ajustée parce que, au début, elle a été choisie arbitrairement.

Si cette orbitale corrélante intervient dans les états atomiques excités Ψ_i^{exc}, qui se mélangent avec l'état "fondamental" Ψ_0 considéré, la valeur optimale de λ est celle qui rend minimale l'énergie du fondamental après diagonalisation de l'hamiltonien relativiste $\mathcal{H}$ (éq. 1) sur l'ensemble de Ψ_0 et des états excités.

La recherche de λ doit être faite par une méthode non-linéaire d'optimisation qui explore un grand domaine dans l'espace des paramètres. La convergence doit aller vers le minimum absolu de la fonction à minimiser, et non vers un minimum relatif.

Nous appelons $Y(\lambda)$ la fonction à minimiser. Cette fonction est très importante dans le processus d'optimisation parce qu'elle va guider le choix de λ :

- λ doit être positif ;
- il ne faut pas que le paramètre λ amène l'énergie de la configuration excitée plus bas ou beaucoup plus haut que l'énergie de la configuration principale ;
- il faut qu'on puisse avoir une convergence plus rapide sans gaspiller le temps en itérations inutiles.

Nous avons choisi comme méthode numérique d'optimisation, l'algorithme connu sous le nom de "simplex non-linéaire". Cette méthode a été utilisée par des chercheurs au Laboratoire Aimé Cotton : Klapisch [71,72] l'a employée pour ajuster un potentiel paramétrique dans un calcul du champ central non-relativiste, Luc-Koenig [73] pour optimiser un potentiel paramétrique relativiste, et Labarthe [64,74] pour construire des orbitales virtuelles non-relativistes.

L'une des raisons en faveur de l'utilisation de simplex est que le choix de la valeur initiale λ_0 n'est pas tellement important en comparaison d'autres algorithmes. Dans la méthode des moindres carrés, par exemple, la valeur initiale est très importante car la convergence se fait vers le minimum le plus proche de λ_0 , ce qui n'est pas nécessairement le minimum absolu de la fonction $Y(\lambda)$ que nous voulons minimiser. La méthode que nous avons choisie, en quelques mots, c'est un "nuage tournant" qui part d'un λ_0 et de la fonction correspondante $Y(\lambda_0)$. Dans chaque itération, on remplace la valeur de λ la moins bonne (valeur plus grande de $Y(\lambda)$) par une valeur de λ meilleure (valeur plus petite de $Y(\lambda)$), jusqu'à ce que les valeurs convergent vers le minimum de $Y(\lambda)$.

ALGORITHME D'OPTIMISATION

-1- Calcul de $h(r)$ dans l'expression (16) ou (17) pour un λ donné.

-2- Diagonalisation de la matrice donnée par l'expression (22).

-3- Calcul numérique des fonctions G et F, utilisant les composantes a_i et b_i (éq. (16)) du vecteur propre correspondant à l'énergie positive la plus basse.

-4- Construction de la matrice de $\mathcal{H}$ (éq. (1)) sur l'ensemble des états atomiques fondamental et excités.

-5- Diagonalisation de cette matrice, qui donne la valeur de Y_K.

-6- Comparaison entre les valeurs de $Y_K(\lambda)$ et $Y_{K+1}(\lambda')$ telle que si $|Y_K(\lambda) - Y_{K+1}(\lambda'| < \varepsilon$ on sort du cycle en -8-.

-7- Changement de λ par simplex pour recommencer le cycle en -1- : $\lambda' = \lambda + \delta\lambda$.

-8- Fin de recherche de $\varphi(r)$; la fonction corrélante est prête à être utilisée.

L'orbitale $\varphi(r)$ n'a pas nécessairement le même nombre de nœuds pour les composantes radiales $G(r)$ et $F(r)$ qu'une orbitale "physique" qui a, à l'exception de l'origine, $n-\ell-1$ nœuds pour $G(r)$ et $n-|\kappa|$ nœuds pour $F(r)$. Alors le calcul MCDF avec l'orbitale corrélante ne peut pas compter le nombre de nœuds pour cette orbitale.

La fonction corrélante obtenue par notre méthode n'est pas, en général, très différente de celle sortie ensuite du programme de Desclaux, mais le rapport entre la grande et la petite composantes à l'origine n'est pas satisfaisant. Cela vient surtout du fait que l'optimisation porte sur l'énergie, qui n'est pas très sensible aux valeurs de $G(r)$ et $F(r)$ à l'origine (sauf s'il y avait une contribution du continuum négatif, auquel cas la valeur de $F(r)$ deviendrait plus importante que la valeur de $G(r)$). L'énergie dépend beaucoup plus de la grande composante $G(r)$. Pour améliorer le rapport à l'origine nous imposons la relation suivante :

$$\frac{G_{(0)}}{F_{(0)}} = \frac{a_0}{b_0} = \frac{Z}{c(\gamma+\kappa)} \qquad (26)$$

qui vient des développements à l'origine

$$\begin{aligned} G(r) &= a_0\, r^{\gamma}\, (1 + a_1\, r + \ldots + a_n\, r^n + \ldots) \\ F(r) &= b_0\, r^{\gamma}\, (1 + b_1\, r + \ldots + b_n\, r^n + \ldots) \quad . \end{aligned} \qquad (27)$$

Dans le calcul de l'orbitale corrélante à l'entrée du programme Desclaux, le rapport à l'origine entre les composantes radiales est très important, puisque Desclaux utilise la méthode suivante pour

déterminer la valeur propre. Dans la résolution du système d'équations intégro-différentielles couplées (6), l'intégration s'effectue d'une part vers l'extérieur en partant de l'origine et, d'autre part, vers l'intérieur à partir de l'infini. Le raccordement entre les deux modes d'intégration simultanément pour les deux fonctions $G(r)$ et $F(r)$ permet de déterminer la valeur propre ε_a par l'orbitale a .

Cette contrainte que nous avons imposée à l'origine n'est pas seulement importante pour que l'orbitale $\varphi(r)$ soit bonne à l'entrée du programme Desclaux ; elle est souvent utilisée dans les calculs "ab initio" relativistes comme une façon d'avoir des orbitales dans le sous-espace d'énergie positive.

Quand on regarde les fonctions radiales des orbitales virtuelles qui sont développées à partir des fonctions de base OTS ou des fonctions de base du type Laguerre, elles ne sont généralement pas très différentes, sauf tout près de l'origine. Une façon de "voir" le comportement d'une fonction dans différentes régions de l'atome est d'avoir la valeur de la moyenne de diverses puissances de r .

Le Tableau 1 donne les valeurs de $\langle r^n \rangle$ pour l'orbitale $5d_{5/2}$ obtenue par les sources suivantes :

- Développée sur quatre fonctions de base OTS avec $\lambda=0.45$.
- Développée sur quatre fonctions de base du type Laguerre avec $\lambda=0.4$.
- Optimisée par le programme de Desclaux (utilisant l'orbitale 5d du type Laguerre).

		$\langle r^6 \rangle \times 10^7$	$\langle r^4 \rangle \times 10^5$	$\langle r^2 \rangle \times 10^2$	$\langle r \rangle \times 10$	$\langle r^{-1} \rangle \times 10^{-2}$	$\langle r^{-2} \rangle \times 10^{-3}$	$\langle r^{-3} \rangle \times 10^{-4}$
Desclaux		5.93237	1.113907	2.822867	1.607735	6.819578	5.115942	4.234118
Orbitale	OTS	11.05928	1.886396	3.727594	1.801383	8.470517	27.79078	996.2988
analytique	Laguerre	16.52891	2.078026	3.197850	1.526707	10.10517	15.72825	121.0660

Tableau 1

Valeur moyenne de r^n pour l'orbitale $5d_{5/2}$ dans ^{135}Ba $^3P_1$

pour le mélange relativiste des configurations sp + dp (u.a.).

Ce tableau nous permet de comparer les fonctions 5d obtenues au moyen des fonctions de base OTS et des fonctions de base du type Laguerre , ainsi que celle optimisée par le programme de Desclaux :

- les valeurs de $\langle r^6 \rangle$ pour les orbitales analytiques ne sont pas bonnes,
- celles de $\langle r^{-3} \rangle$ sont catastrophiques,
- les autres valeurs de $\langle r^n \rangle$ ($n = 4, 2, 1$ et -1) sont acceptables.

Nous avons utilisé notre méthode d'approximation analytique des orbitales virtuelles pour obtenir les fonctions radiales $5d_{5/2}$ et $5d_{3/2}$, pour un noyau de rayon $1{,}2A^{1/3}$ et de densité nucléaire constante, dans un calcul pour l'isotope 135 du baryum, avec cinq configurations pour $J=1$ $(6s6p + 5d6p)$. Nous avons aussi calculé les orbitales $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ pour l'atome de calcium avec noyau ponctuel et un mélange de configurations analogue.

Dans l'Appendice II nous donnons de façon résumée l'organigramme de notre programme.

D - APPLICATION DES ORBITALES VIRTUELLES.

Les effets relativistes pour la structure hyperfine des atomes, à partir des éléments de numéro atomique moyen, sont grands ; cependant, le mélange de configurations, surtout pour les atomes lourds, peut jouer un rôle plus important.

Liberman [75,76] a mis en évidence l'importance des effets relativistes et du mélange de configurations pour la structure hyperfine du xénon. Luc-Koenig [77] a remarqué que les constantes de SHF $A(np^3\ ^4S_{3/2})$ pour les éléments ^{75}As , ^{121}Sb et ^{209}Bi ont une valeur non satisfaisante dans la méthode de champ central relativiste.

Nous avons calculé au moyen d'opérateurs effectifs les paramètres électroniques $a^{\mu\nu}_{n\ell}$ et $b^{02}_{n\ell}$ de la SHF pour le niveau $[4s4p]^3P_1$ du calcium, mélange de 5 "configurations" relativistes 4s4p et 3d4p .

Dans le Tableau 2 nous faisons une comparaison entre notre résultat relativiste MCDF, le résultat MCHF de l'Annexe I et la méthode de Olsson et Salomonson [78] LSHF * avec polarisation du cœur pour la configuration 4s4p .

Comme nous pouvons remarquer, le calcul non-relativiste MCHF (Annexe I) plus effets de polarisation du cœur, aussi bien que LSHF plus polarisation du cœur, donne des résultats meilleurs que le calcul relativiste MCDF.

---

* de l'anglais LS-dependent Hartree-Fock.

La polarisation du cœur joue un rôle très important et le calcium est un atome léger où les effets relativistes sont faibles. Maintenant, si on regarde dans le schéma relativiste, on voit que les calculs multiconfigurationnels MCDF donnent, en moyenne, des résultats meilleurs que le calcul monoconfigurationnel DF, ce qui montre l'importance du mélange de configurations.

Méthode	$\langle r^{-3} \rangle^{10}$	$\langle r^{-3} \rangle^{01}$	$\langle r^{-3} \rangle^{12}$	$\langle r^{-3} \rangle^{02}$
HF [78]	13.07	0.637	0.637	0.637
DF [78]	13.79	0.648	0.669	0.647
MCHF [95]	12.05 14.51^{+}	0.912	0.969 1.025*	1.01
LSHF [78]	12.49 15.24^{+}	0.992	1.021 1.072*	1.142
MCDF	12.94	0.950	1.03	0.90
exp [78]	17.5(1)		1.08 (4)	

Tableau 2

Intégrales radiales hyperfines théoriques (en u.a.) pour le calcium

$^{+}$ avec polarisation du cœur

* avec correction relativiste.

Nous avons calculé dans le schéma purement relativiste la constante de structure hyperfine magnétique $A(^3P_1)$ pour l'isotope ^{135}Ba à cinq configurations $sp + dp$ pour $J=1$.

Nous avons :

$$A_{(\alpha J)} = \frac{(j_1\ j_2\ J \| X \| j_1'\ j_2'\ J)}{(J \| J \| J)}$$

où

$$(j_1\ j_2\ J \| X \| j_1'\ j_2'\ J) = \delta_{(j_2\ j_2')}\ (-1)^{j_1+j_2+J+1}\ [J] \begin{Bmatrix} J & 1 & J \\ j_1 & j_2 & j_2 \end{Bmatrix} \times$$

$$\overline{(j_1 \| X \| j_1')}$$

et

$$\overline{(j_1 \| X \| j_1')} = \sum_i \alpha_i^2\ (n\ell j \| X \| n\ell j) + 2 \sum_{i>j} \alpha_i\ \alpha_j\ (n\ell j \| X \| n'\ell' j')$$

où les $(j \| X \| j')$ sont donnés par l'équation (19a) du Chapitre I, les α_i sont les amplitudes des états de la fonction multiconfigurationnelle

$$\Psi = 0{,}8631\ |s_{1/2}\ p_{1/2}\ 1) + 0{,}4671\ |s_{1/2}\ p_{3/2}\ 1) - 0{,}1127\ |p_{1/2}\ d_{3/2}\ 1)$$

$$- 0{,}1563\ |p_{3/2}\ d_{3/2}\ 1) + 0{,}0104\ |p_{3/2}\ d_{5/2}\ 1) .$$

Ceci nous donne comme contribution à $A_{\alpha J}$ pour les termes diagonaux 725,56 MHz et non-diagonaux -11,93 MHz : alors $A^{theo}_{(^3P_1)} = 713{,}63$ MHz , à comparer à la valeur expérimentale obtenue par zu Putlitz [79]

$$A^{exp}_{(^3P_1)} = 1090 \text{ MHz} .$$

Si nous nous limitons à la configuration 6s6p sans mélange avec 5d6p , nous avons :

$$\Psi = 0{,}8344\ |s_{1/2}\ p_{1/2}\ 1) + 0{,}5510\ |s_{1/2}\ p_{3/2}\ 1) .$$

Notons que le recouplage jj-LS nous donne

$$|[^3P_1]) = 0{,}999492\ |^3P_1) - 0{,}031881\ |^1P_1) \quad ;$$

alors le niveau $^3P_1$ est presque pur Russell-Saunders.

Nous obtenons $A^{theo}_{(^3P)} = 679{,}19$ MHz , ce qui est encore pire. Pour avoir les effets de la polarisation de spin, nous avons fait un calcul de Hartree-Fock avec polarisation de spin pour la configuration non-relativiste 6s6p et nous avons trouvé que celle-ci augmente de 23% le terme a^{10} (contact de Fermi) de la SHF. Alors nous avons calculé la constante SHF pour le terme $^3P_1$ pur avec l'aide des opérateurs effectifs

$$A_{(^3P_1)} = 1427{,}25\ (\tfrac{1}{4}\, a^{10}_{4s} + \tfrac{1}{4}\, a^{10}_{4p} + \tfrac{1}{2}\, a^{01}_{4p} + \tfrac{1}{2}\, a^{12}_{4p}) \quad \text{(en MHz)}$$

qui nous donne avec la polarisation de spin

$$A^{theo}_{(^3P_1)} = 880{,}53 \text{ MHz , contre } 743{,}87 \text{ MHz}$$

si on néglige la polarisation de spin.

Cet effet vient renforcer encore l'importance de la polarisation du coeur dans les études de la structure hyperfine.

Chapitre III

PRESENTATION DES ANNEXES

A. STRUCTURE HYPERFINE.

A1 - Evaluation MCHF raffinée de la structure hyperfine dans l'atome de calcium.

Récemment des mesures précises ont été faites [80] sur le niveau $4s4p\ ^3P_2$ du Calcium I pour la détermination du moment électrique quadrupolaire de l'isotope ^{43}Ca .

Cette étude nous a motivé à évaluer les contributions des configurations lointaines aux deux configurations proches 4s4p et 3d4p .

Nous en avons profité pour calculer les parties radiales des paramètres effectifs correspondant aux termes orbitaux (opérateurs en $\ell^{(1)}$, $\{s^{(1)}\ C^{(2)}\}^{(1)}$ et $C^{(2)}$ de la structure hyperfine).

Le calcul tient compte des effets de second ordre des configurations lointaines sur le niveau $^3P_2$ le plus profond, considéré comme mélange des configurations proches 4s4p et 3d4p .

Nos résultats principaux apparaissent dans trois tableaux du manuscrit Annexe I.

Le Tableau 1 donne les amplitudes des configurations dans la configuration impure [4s4p] . Dans la deuxième ligne de ce tableau apparaissent les résultats obtenus dans le cas où l'on introduit des orbitales radiales 4p1 et 4p2 qui ne sont ni orthogonales, ni égales.

Dans le Tableau 6 nous donnons l'amplitude de chaque configuration virtuelle lointaine (calcul 4s4p + configuration excitée) et les contributions de cette excitation à la partie radiale $\langle r^{-3} \rangle_{[4s4p]}$ relative aux opérateurs $\ell^{(1)}$, $\{s^{(1)} C^{(2)}\}^{(1)}$ et $C^{(2)}$ de la structure hyperfine.

Nous raffinons encore notre calcul MCHF pour tenir compte des contributions de troisième ordre. Ces contributions sont évaluées à partir de deux jeux d'excitations, celles des électrons de l'état 4s4p1 et celles des électrons de l'état 3d 4p2 . Chaque calcul est ici du type 4s 4p1 + 3d 4p2 + configuration excitée. Les résultats sont dans le Tableau 8 .

Finalement les valeurs des parties radiales (en u.a.) sont

$$\langle r^{-3} \rangle_{\ell} = 0,9125 \quad , \quad \langle r^{-3} \rangle_{sC} = 0,9694 \quad \text{et} \quad \langle r^{-3} \rangle_{Q} = 1,0096$$

(voir Tableau II du Chapitre II).

A2 - Calcul a priori de paramètres effectifs de second ordre dans la structure hyperfine de l'atome de fer.

Bauche-Arnoult [81,82] a développé une méthode élaborée pour tenir compte du mélange de configurations lointaines dans la description phénoménologique de la structure hyperfine des configurations $\ell^N\ell'$.

Dembczynski [83] a étudié le cas plus simple qui est le cas de la configuration $\ell^N s$, où il y a 17 paramètres, dans le but d'avoir une preuve expérimentale du mélange de configurations. Pour y arriver, il a pris les termes Russell-Saunders les plus bas de la configuration $3d^7 4s$ du Fe I , où il y a sept niveaux mesurés [84] ($^5F_{2,3,4,5}$, $^3F_{2,3,4}$) . Il a étudié le mélange avec les configurations $3d^6 4s^2$ et $3d^8$ par la méthode de Slater-Condon et le couplage intermédiaire dans la configuration $3d^7 4s$.

Comme il y a 17 paramètres de structure hyperfine à déterminer paramétriquement et seulement sept niveaux mesurés, il a posé certaines hypothèses pour lesquelles une vérification par calcul "a priori" n'est pas inutile.

Nous avons donc fait des calculs "ab initio" par la méthode MCHF pour évaluer les paramètres de structure hyperfine du premier ordre et les corrections dues au mélange de configurations lointaines. Les résultats sont dans le manuscrit Annexe II.

Dans le Tableau 1 nous comparons nos résultats aux valeurs des paramètres que Dembczynski a déterminées.

D'une façon générale, nous sommes d'accord avec ses valeurs de paramètres, mais trois désaccords sont à souligner :

- Les deux paramètres importants notés x_2 et x_3 , correspondant aux excitations $3d \rightarrow n'd$, sont proportionnels aux intégrales de Slater $R^2(3d3d,3dn'd)$ et $R^4(3d3d,3dn'd)$. Or il est connu que $\frac{R^4}{R^2} \sim 0,7$. Donc x_2 ne peut être égal à x_3 .
- Nos résultats pour les paramètres x_7 et x_{11} sont très différents de ceux de Dembczynski. Seulement il faut noter que, comme ils correspondent respectivement aux excitations $4s \rightarrow n's$ et $n"s \rightarrow 4s$, ils sont indiscernables paramétriquement, mais pas dans le calcul ab initio .
- Dans l'étude paramétrique, il est trouvé que $\frac{a^{10}(^5F)}{a^{10}(^3F)} < 1$, ce qui est très difficile à comprendre et à expliquer ab initio parce que la fonction $4s$ est sûrement plus interne dans le terme $(3d^7\ ^4F,\ 4s)^5F$ que dans le terme $(3d^7\ ^4F,\ 4s)^3F$.

Nous avons fait des études sur les effets de SOC dans l'élément non-diagonal $3d-4s$. Nous avons aussi refait l'étude du couplage intermédiaire avec les paramètres de Dembczynski et nous n'avons pas encore compris la raison de cette inversion.

A3 - Mise en évidence de la forte polarisation de spin pour les ions des métaux de transition.

Abragam et al. [18] ont constaté les premiers l'effet de la polarisation des orbitales s pour le terme de contact de la structure hyperfine magnétique. Depuis lors, Freeman et al. [97] ont étudié la polarisation de spin des ions de la série 4d .

Nous présentons des calculs de Hartree-Fock avec polarisation de spin pour les atomes et les ions de charge +2 correspondants dans les séries 4p , 5p , 6p , 3d , 4d , 5d et 4f dans le manuscrit de l'Annexe V.

Le Tableau 1 montre les densités de probabilité totales $(4\pi|\Psi(0)|^2)$ pour les électrons s en tenant compte des projections de spin $m_s=\frac{1}{2}$ et $m_s=-\frac{1}{2}$. Or nous constatons que la polarisation de spin n'est grande que dans les configurations des métaux de transition et si la sous-couche s extérieure n'est pas complète. Nous constatons aussi que le rapport entre la densité totale pour un ion des métaux de transition et le nombre des électrons d non appariés est pratiquement constante.

Ce comportement théorique est qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux . Nous avons essayé de l'expliquer au moyen d'une méthode statistique, la méthode de Thomas-Fermi, mais nous n'avons pas encore abouti, à cause de la divergence de la densité électronique en r=0 en cas de noyau ponctuel.

B - DEPLACEMENT ISOTOPIQUE.

B1 - Déplacement isotopique spécifique du second ordre dans l'atome de nickel.

Dans notre étude des contributions de deuxième ordre au déplacement isotopique, nous avons utilisé la méthode MCHF pour la détermination du déplacement de masse spécifique (DMS) entre les isotopes 58 et 60 du nickel. Malgré les résultats médiocres obtenus par Labarthe [34] pour le DMS dans le magnésium, on attendait des résultats plus satisfaisants pour les mélanges avec les configurations lointaines dans le nickel, qui est plus lourd que le magnésium.

Nous avons étudié la transition (interdite)

$$3d^8 4s^2\ {}^3F \longrightarrow 3d^9 4s\ {}^3D$$

pour laquelle Bauche et Crubellier [33] ont extrait le DMS des résultats expérimentaux [85] . Ce DMS les a conduits à la valeur 0,97 u.a. pour le facteur K de Vinti [28] , alors qu'ils ont obtenu 1,2699 u.a. par la méthode de Hartree-Fock.

Nos résultats de la méthode MCHF se trouvent dans l'Annexe III, ainsi que nos prédictions pour les déplacements de masse spécifique des quatre autres termes Russell-Saunders de $3d^8 4s^2$.

Les Tableaux II et III nous montrent les excitations que nous avons faites. Nous pouvons remarquer que les excitations les plus importantes sont celles où l'orbitale virtuelle 4f est présente. Nous

pouvons aussi remarquer que les deux contributions les plus importantes viennent des excitations $3p \rightarrow 4f$ et $3d^2 \rightarrow 4f^2$, mais qu'elles ont des signes opposés.

Nous avons finalement obtenu la valeur $K = 1,1769$ u.a. pour le DMS , ce qui est meilleur que le résultat HF, mais pas excellent. Alors les mélanges de configurations lointaines ne sont pas suffisants au deuxième ordre de perturbation et il faudrait envisager des contributions d'ordres supérieurs.

Nous avons ensuite étudié la dépendance du DMS par rapport au terme dans la configuration $3d^8 4s^2$. Un premier ordre littéral, le DMS, est le même pour tous les termes de cette configuration, mais la méthode de Hartree-Fock donne des fonctions radiales légèrement différentes pour chaque terme, ce que nous pouvons interpréter comme l'effet de perturbation d'ordre supérieur.

Nous avons défini le paramètre de second ordre croisé de DMS P_i pour l'excitation i :

$$P_i = R_i \, J_{i1} \, J_{i2} / (E_i - E_0)$$

tel que la contribution de second ordre croisé pour un terme Russell-Saunders dans une configuration C soit

$$K_{SOC}(C,SL) = \sum_i \alpha_i \, P_i$$

où α_i est le coefficient angulaire calculé au moyen du programme de Labarthe [86] , R_i est une intégrale de Slater non-diagonale, J_{i1} et J_{i2} sont les intégrales de Vinti et E_i et E_0 sont respectivement

les énergies de la configuration i et de la configuration principale.

Les valeurs finales pour les cinq termes de $3d^8 4s^2$ sont données dans le Tableau 6 . D'après ces valeurs nous pouvons remarquer qu'au second ordre les corrections totales sont presque les mêmes pour tous les termes, mais que les petites différences qui subsistent sont assez grandes pour être mesurables.

B2 - Déplacements isotopiques de niveaux du strontium avec fort mélange de configurations électroniques.

Le déplacement isotopique de l'atome de strontium a fait l'objet de plusieurs études expérimentales récentes [87,88,89] par méthodes laser. Elles sont intéressantes pour les raisons indiquées plus bas.

Ces niveaux sont :

- les niveaux $5p^2\ ^1D_2$ et $^1S_0$, 5s7s et 5s8s $^1S_0$ mesurés par Aspect et Grangier [87] à l'Institut d'Optique ;
- le niveau 5s4d $^1D_2$ mesuré par Grundevik et al. [88] ;
- le niveau 5s6s $^1S_0$ mesuré par Lorenzen et al. [89] .

Dans ces trois études, le niveau de référence est $5s^2\ ^1S_0$.

Hansen et Fischer [90] ont calculé par la méthode MCHF énergies et fonctions d'onde pour tous ces niveaux sauf $5p^2\ ^1D_2$ et $5s^2\ ^1S_0$. Ils ont développé chacun de ces niveaux sur plusieurs configurations sans respecter toujours le schéma des orbitales naturelles de Löwdin

et Shull [7] . Leur résultat pour l'énergie est en remarquable accord avec les valeurs expérimentales. Ils ont mis en évidence l'importance capitale du perturbateur $4d^2$, qu'Esherick [91] , utilisant la méthode MQDT *, avait négligé . Nous confirmons cette importance par le calcul du DMS.

Nous avons d'abord obtenu des développements MCHF beaucoup moins complets que ceux de Hansen et Fischer, mais construits de façon plus systématique. Nous en avons déduit les déplacements de masse et de volume pour les six niveaux considérés. Ces résultats se trouvent dans le manuscrit Annexe IV.

Dans le Tableau 1 nous voyons que, pour les énergies, l'accord entre théorie et expérience est assez bon. Les sixième et septième colonnes du Tableau 2 contiennent les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales pour le déplacement isotopique résiduel entre les isotopes 86 et 88 de Sr I . Nous voyons que les écarts entre les déplacements isotopiques des niveaux excités sont assez bien interprétés, mais que l'ensemble se trouve décalé par rapport au déplacement isotopique du fondamental $[5s^2]\,^1S_0$ (entre crochets veut dire qu'il s'agit d'une configuration impure). Il se trouve que ce dernier état est le seul où l'orbitale 5s a été optimisée. Dans les autres niveaux cette orbitale a été fixée à sa forme dans Sr II 5s (comme ont aussi fait Hansen et Fischer) à cause des difficultés de convergence.

---

* de l'anglais Multichannel Quantum Defect Theory.

La méthode de Hartree-Fock est incapable d'interpréter les énergies des niveaux $|p^2\ ^1D_2)$, $|p^2\ ^1S_0)$, $|5s7s\ ^1S_0)$ et $|5s8s\ ^1S_0)$ dans l'ordre croissant. En revanche, dans le schéma MCHF nous interprétons relativement bien les énergies et les déplacements isotopiques. Mais nous montrons qu'il faut absolument pour cela que le développement MCHF contienne la configuration $4d^2$. Nous confirmons ainsi la qualité de l'approche MCHF.

B3 - Déplacement isotopique de volume dans l'atome de calcium.

Des mesures précises pour le déplacement isotopique dans l'atome de calcium ont été obtenues par Brandt et al. [92] pour la transition $4s^2$ - $4s4p\ ^1P_1$ et par Neumann et al. [93] pour la transition (interdite) $4s^2$ - $4s4p\ ^3P_1$.

Une façon de comparer le déplacement isotopique du volume entre ces deux raies est de calculer le rapport [96]

$$\rho_{exp} = \frac{\langle DV\rangle(4s4p\ ^3P) - \langle DV\rangle(4s^2)}{\langle DV\rangle(4s4p\ ^1P) - \langle DV\rangle(4s^2)} = 1,18 \quad .$$

Le rapport équivalent pour des calculs HF est $\rho_{HF} = 1,70$, ce qui correspond au fait que l'électron 4s dans le calcul HF est beaucoup plus interne dans ^1P que dans ^3P . Le rapport ρ expérimental n'est pas en accord avec celui de HF .

Comme il est bien connu, les alcalino-terreux ont les configurations profondes nsnp et (n-1)dnp proches ; pour avoir l'effet du mélange de ces deux configurations, nous le calculons par la méthode MCHF.

Les résultats sont présentés dans le manuscrit de l'Annexe I .

Dans la première ligne du Tableau I nous pouvons voir les amplitudes pour les deux configurations et nous pouvons remarquer que le poids dans la configuration 4s4p est plus important pour le terme ^3P que pour le terme ^1P , et dans ce dernier cas l'orbitale 4s à l'origine est 15% moins présente à l'origine que dans le calcul HF . Le calcul MCHF corrige donc la sur-valorisation de la présence à l'origine pour l'orbitale 4s dans le terme ^1P , et on obtient $\rho_{MCHF} = 0,98$. Nous avons aussi fait des calculs équivalents dans le schéma relativiste pour J=1 , avec le mélange

$$4s4p_{1/2} + 4s4p_{3/2} + 4p_{1/2}{}^3d_{3/2} + 4p_{3/2}{}^3d_{3/2} + 4p_{3/2}{}^3d_{5/2} .$$

Les amplitudes obtenues se trouvent dans le Tableau III.

Dans ce schéma il faut compter aussi les contributions des orbitales $p_{1/2}$; le calcul multiconfigurationnel relativiste nous donne :

$$\rho_{MCDF} = 0,95 ,$$

valeur qui est presque égale à ρ_{MCHF} puisque le calcium est un atome léger.

Nous avons encore raffiné le calcul MCHF avec l'introduction des orbitales 4p1 et 4p2 telles qu'elles ne soient ni identiques, ni orthogonales, comme nous l'avons fait pour la SHF. Avec cette modification nous trouvons :

$$\rho'_{MCHF} = 1,08$$

qui présente le meilleur accord avec l'expérience.

CONCLUSION

L'utilisation de la méthode Hartree-Fock multiconfigurationnelle pour l'évaluation des contributions de mélange de configurations proches ou lointaines n'a pas autant d'intérêt pour tous les atomes. Cependant, nous constatons que, pour les atomes alcalino-terreux :

- L'utilisation d'orbitales qui ne sont ni égales, ni orthogonales, dans l'étude des contributions de deuxième ordre à la structure hyperfine des niveaux $^3P_2$ et $^1P_1$ du calcium, est décisive. Avec ce raffinement nous interprétons aussi de façon remarquable, en comparaison de la méthode Hartree-Fock, le rapport entre les déplacements isotopiques de volume des transitions de résonance et d'intercombinaison de l'atome de calcium.

- Il est bien connu que la méthode MCHF est meilleure que la méthode MQDT pour étudier les configurations profondes. En revanche, la seule façon d'atteindre les configurations très hautes (niveaux de Rydberg) c'est d'utiliser la méthode du MQDT. Pour les niveaux intermédiaires du strontium, les deux méthodes ont montré la même efficacité à

reproduire les énergies des niveaux. Cependant il y a désaccord entre elles pour l'identification des états perturbateurs. Les calculs de déplacement isotopique que nous avons faits apportent un point décisif en faveur de la méthode MCHF.

- Nous avons mis au point un programme pour déterminer des orbitales virtuelles relativistes analytiques qui soient une bonne approximation à l'entrée d'un programme MCDF ; nous l'avons appliqué à des cas de mélange de configurations proches dans le calcium et le baryum, mais l'avenir de cette méthode concerne les mélanges avec les configurations lointaines.

En revanche, en ce qui concerne les métaux de transition de la première série, et plus particulièrement le nickel :

- Nous n'avons guère amélioré l'évaluation théorique de Hartree-Fock du déplacement isotopique spécifique entre les deux configurations les plus profondes ;

- nous avons pu prédire les écarts de déplacement isotopique entre les différents termes de la configuration $3d^8 4s^2$.

Utilisant la méthode de Hartree-Fock avec polarisation de spin, équivalente à MCHF pour le calcul du terme de contact de Fermi, nous avons montré que les effets de polarisation de spin sont forts pour les ions des trois séries de métaux de transition quand leur sous-couche s^2 externe est incomplète ou vide.

REFERENCES

[1] F. Scheck, Phys. Rep. 44, 189 (1978).

[2] H. Engfer, H. Schneuwly, J. L. Wuilleumier, H. K. Walter, A. Zehnder, At. Data. Nucl. Data Tables 14, 509 (1974).

[3] F. Boehm, P. L. Lee, At. Data. Nucl. Tables 14, 605 (1974).

[4] C. W. de Jager, H. de Vries, C. de Vries, At. Data. Nucl. Data Tables 14, 479 (1974).

[5] S. Büttgenbach, G. Meisel, S. Penselin, K. H. Schneider, Z. Phys. 230, 329 (1970).

[6] H. Walter : La Structure Hyperfine des Atomes et des Molécules, C. Moser, R. Lefebvre (éds), Paris, Ed. du CNRS (1967).

[7] P. O. Löwdin, H. Shull, Phys. Rev. 101, 1730 (1956).

[8] E. Arimondo, M. Inguscio, P. Violino, Rev. Mod. Phys. 49, 31 (1977).

[9] S. Büttgenbach : Hyperfine Structure in 4d and 5d Shell Atoms, Springer Verlag, Berlin (1982).

[10] S. Feneuille, L. Armstrong, Phys. Rev. A 8, 1173 (1973).

[11] J. P. Jackson : Classical Electrodynamics, John Wiley, New York (1962).

[12] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : Mécanique Quantique, Hermann (1977).

[13] I. Lindgren, A. Rosén, Case Stud. At. Phys. 4, 93 (1974).

[14] C. Schwuartz, Phys. Rev. 97, 380 (1955).

[15] C. Schwuartz, Phys. Rev. 105, 173 (1957).

[16] G. Malli, S. Fraga, Can. J. Phys. 45, 219 (1967).

[17] A. R. Edmonds : Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press (1960).

[18] A. Abragam, J. Horowitz, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. A 230, 169 (1955).

[19] E. U. Condon, G. H. Shortley : The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press (1935).

[20] P. G. H. Sanders, J. Beck, Proc. Roy. Soc. A 289, 97 (1965).

[21] L. Armstrong : Theory of the Hyperfine Structure of Atoms, Interscience, New York (1971).

[22] W. H. King, J. Opt. Soc. Am. 53, 638 (1963).

[23] J. Bauche, R. J. Champeau, Adv. in At. and Molec. Phys. 12, 39 (1976).

[24] A. P. Stone, Proc. Phys. Soc. 74, 424 (1959).

[25] J. Bauche, Thèse, Orsay (1969).

[26] G. G. Gluck, V. Bordarier, J. Bauche, Th. A. M. Van Kleef, Physica 30, 2068 (1964).

[27] D. S. Hughes, M. C. Eckart, Phys. Rev. 36, 694 (1930).

[28] J. P. Vinti, Phys. Rev. 56, 1120 (1939).

[29] B. R. Judd : Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw Hill, New York (1963).

[30] M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis, J. K. Wooten, Jr. : The 3-j and 6-j Symbols, The Technology Press, M.I.T., Massachusetts (1959).

[31] D. H. Hartree : The Calculations of Atomic Structures, Wiley, New York (1957).

[32] J. P. Nicklas, C. E. Treanor, Phys. Rev. 110, 370 (1958).

[33] J. Bauche, A. Crubellier, J. Physique 31, 429 (1970).

[34] J. J. Labarthe, J. Phys. B 6, 1761 (1973).

[35] C. F. Fischer, Comp. Phys. Commun. 1, 151 (1970).

[36] A. M. Mårtensson, S. Salomonson, J. Phys. B 15, 2115 (1982).

[37] A. L. A. Fonseca, J. Bauche (en cours de publication, Z. Phys. A).

[38] A. P. Stone, Proc. Phys. Soc. 77, 786 (1961).

[39] A. P. Stone, Proc. Phys. Soc. 81, 868 (1963).

[40] N. Bohr, Nature 109, 746 (1922).

[41] G. Breit, Phys. Rev. 42, 348 (1922).

[42] J. E. Rosenthal, G. Breit, Phys. Rev. 41, 459 (1932).

[43] J. E. Rosenthal, G. Breit, Phys. Rev. 42, 348 (1932).

[44] P. Brix, H. Kopfermann, Z. Phys. 126, 344 (1949).

[45] C. Wilets, C. Hill, K. Ford, Phys. Rev. 91, 1488 (1953).

[46] A. R. Bodmer, Proc. Phys. Soc. A 66, 1041 (1953).

[47] N. J. Ionesco-Pallas, Ann. der Phys. 7, 9 (1961).

[48] G. Breit, Phys. Rev. 42, 348 (1932).

[49] P. Brix, H. Kopfermann : Festschrift Göttiger Akad., Springer-Verlag (1951).

[50] J. Blaise, A. Steudel, Z. Phys. 209, 311 (1968).

[51] J. Bauche, R. J. Champeau, C. Sallot, J. Phys. B 10, 2049 (1977).

[52] H. G. Kuhn : Atomic Spectra, Longmans, London (1969).

[53] P. Aufmuth, J. Phys. B 15, 3127 (1982).

[54] G. Racah, Nature 129, 723 (1932).

[55] K. Heilig, A. Steudel, At. Data Nucl. Data Tables 44, 613 (1974).

[56] E. E. Babuskin, Sov. Phys. JETP 17, 1118 (1963).

[57] E. E. Babuskin, Sov. Phys. JETP 15, 550 (1962).

[58] C. F. Fischer, Comp. Phys. Commun. 14, 145 (1978).

[59] E. C. Seltzer, Phys. Rev. 188, 1916 (1963).

[60] C. S. Wu : International Symposium in Nuclear Structure, I.A.E.A., Vienna (1969).

[61] R. C. Barrett, Phys. Lett. B 33, 388 (1970).

[62] J. A. Griffith, G. R. Isaak, R. New, M. P. Pallas, J. Phys. B 14, 2769 (1981).

[63] J. P. Desclaux, Comp. Phys. Commun. 9, 31 (1975).

[64] J. J. Labarthe, Comp. Phys. Commun. 16, 311 (1974).

[65] G. Breit, Phys. Rev. 34, 553 (1929).

[66] I. P. Grant, Proc. Roy. Soc. A 262, 555 (1961).

[67] G. W. Drake, S. P. Goldman , Phys. Rev. 23, 2093 (1981).

[68] I. P. Grant, Phys. Rev. 25, 1230 (1982).

[69] E. A. Hylleraas, B. Undheim, Z. Phys. 65, 759 (1930).

[70] J. A. Nelder, R. Mead , Comput. J. 7, 308 (1965).

[71] M. Klapisch, Comput. Phys. Commun. 2, 239 (1971).

[72] M. Klapisch, Thèse, Orsay (1969).

[73] E. Luc-Koenig, Physica 62, 393 (1972).

[74] J. J. Labarthe, Thèse, Orsay (1978).

[75] S. Liberman, J. Physique 32, 867 (1971).

[76] S. Liberman, Thèse, Orsay (1971).

[77] E. Luc-Koenig, Thèse, Orsay (1975).

[78] G. Olsson, S. Salomonson, Z. Phys. A 307, 99 (1982).

[79] G. zu Putlitz, Ann. Phys. 11, 248 (1963).

[80] P. Grundevik, M. Gustavsson, I. Lindgren, G. Olsson, L. Robertsson, A. Rosén, S. Svanberg, Phys. Rev. Lett. 42, 1528 (1979).

[81] C. Bauche-Arnoult, J. Physique 34, 301 (1973).

[82] C. Bauche-Arnoult, Thèse, Orsay (1972).

[83] J. Dembczynski, J. Physique 41, 109 (1980).

[84] J. Dembczynski, W. Ertmer , U. Johann, P. Stinner, Z. Phys. A 294, 313 (1980).

[85] D. J. Schroeder, J. E. Marck, Phys. Rev. 121, 1726 (1961).

[86] J. J. Labarthe, Comp. Phys. Commun. 16, 301 (1979).

[87] A. Aspact, J. Bauche, A. L. A. Fonseca, P. Grangier, G. Roger, Annexe IV.

[88] P. Grundevik, M. Gustavsson, I. Lindgren, G. Olsson, T. Olsson, A. Rosén, Z. Phys. A 311, 143 (1983).

[89] C. J. Lorenzen, K. Niemax , L. R. Pendrill, Phys. Rev. A 28, 205 (1983).

[90] C. F. Froese, J. E. Hansen, Phys. Rev. A 24, 631 (1981).

[91] P. Esherick, Phys. Rev. A 15, 1920 (1977).

[92] H. W. Brandt, K. Heilig, H. Knöckel, A. Steudel, Phys. Lett. 64A, 29 (1977).

[93] R. Neumann, F. Träger, L. Kowalski, G. zu Putlitz, Z. Phys. A 279, 249 (1976).

[94] W. H. King, J. Phys. B 14, 2721 (1981).

[95] A. L. A. Fonseca, J. Bauche, Annexe I.

[96] H. W. Brandt, K. Heilig, H. Knöckel, A. Steudel, Z. Phys. A 288, 241 (1978).

[97] A. J. Freeman, P. Bagus, R. E. Watson : La Structure Hyperfine des Atomes et des Molécules, C. Moser, R. Lefebvre (Eds.), Paris, Editions du CNRS (1967).

Appendice I

ELEMENTS DE MATRICE REDUITS

Les hamiltoniens correspondant à l'étude des perturbations de la structure hyperfine dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique (comme de diverses autres perturbations, qu'elles soient mono- ou bi-électroniques), peuvent être exprimés en fonction des deux types d'opérateurs tensoriels

$$C^K_q = \left(\frac{4\pi}{2K+1}\right)^{1/2} Y_{Kq}$$

et

$$\{\alpha^{(1)}\, C^{(k)}\}^K_Q = \begin{vmatrix} 0 & \{\sigma^{(1)}\, C^{(k)}\}^K \\ \{\sigma^{(1)} C^{(k)}\}^K & 0 \end{vmatrix} \qquad (1)$$

Les expressions des éléments de matrice réduits de ces opérateurs sont :

$$(n's\ell'j' \| C^k \| ns\ell j) = G'G \langle \ell'j' \| C^k \| \ell j\rangle + FF' \langle \bar{\ell}'j' \| C^k \| \bar{\ell} j\rangle \qquad (2a)$$

$$(n's\ell'j' \| \{\sigma^{(1)}\, C^{(k)}\}^K \| ns\ell j) = -i\, F'G \langle \bar{\ell}'j' \| \{\sigma^{(1)}\, C^{(k)}\}^K \| \ell j\rangle + i\, G'F \langle \ell'j' \| \{\sigma^{(1)}\, C^{(k)}\}^K \| \bar{\ell} j\rangle \qquad (2b)$$

où les kets $|\ )$ et $|\ >$ désignent respectivement les états

relativistes et non-relativistes :

$$|\Psi) = \begin{vmatrix} \frac{G}{r} \left|\frac{1}{2}\ \ell jm\right\rangle \\ i\,\frac{F}{r} \left|\frac{1}{2}\ \bar{\ell} jm\right\rangle \end{vmatrix}$$

$$|\Psi\rangle = \frac{R}{r} \left|\frac{1}{2}\ \ell jm\right\rangle$$

et $\quad \bar{\ell} = 2j-\ell \quad .$

Si on utilise les formules (3-38), (3-35) et (4-4) du livre de Judd [1] dans les expressions (2), on a :

$$(n'\ell'j' \| C^k \| n\ell j) = GG' \left\{(-1)^{j'+\frac{1}{2}}[j,j',\ell,\ell']^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j' & k & j \\ \ell & \frac{1}{2} & \ell' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right\}$$

$$+ FF' \left\{(-1)^{j'+\frac{1}{2}}[j,j',\bar{\ell},\bar{\ell}']^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j' & k & j \\ \bar{\ell} & \frac{1}{2} & \bar{\ell}' \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\ell}' & k & \bar{\ell} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right\} \qquad (3a)$$

$$(n'\ell'j' \| \{\alpha\ C^k\}^K \| n\ell j) = -i\ F'G \left\{(-1)^{\bar{\ell}'} (6[j,j',K,\bar{\ell}',\ell])^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \bar{\ell}' & \ell & k \\ j' & j & K \end{Bmatrix} \begin{matrix} \ell' & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right.$$

$$\left. + i\ G'F \left\{(-1)^{\ell}\ (6[j,j',K,\ell',\bar{\ell}])^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \ell' & \bar{\ell} & k \\ j' & j & K \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & k & \bar{\ell} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right\} \quad . \qquad (3b)$$

Cependant, si diverses formules de sommation [2] de produits de symboles n-j sont utilisées, les expressions (3) peuvent être récrites comme :

$$(n'\ell'j' \| C^{(k)} \| n\ell j) = (-1)^{j'-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \frac{1}{2}[1+(-1)^{k+\ell+\ell'}]\ \Delta(k,\ell,\ell') \times$$

$$[j,j']^{\frac{1}{2}}\ (GG' + FF') \qquad (4a)$$

$$(n'\ell'j'||\{\alpha^{(1)}\ C^{(k)}\}^K||n\ell j) = i\ [K,j,j']^{\frac{1}{2}}\ \frac{1}{2}\ [1+(-1)^{k+\ell+\ell'+1}]$$

$$\left\{\sqrt{2}\ (-1)^{\ell'+k+1}\begin{pmatrix}1 & k & K\\ -1 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}j' & K & j\\ \frac{1}{2} & -1 & \frac{1}{2}\end{pmatrix}[\Delta(k,\bar{\ell}',\ell)\ F'G+\Delta(K,\ell',\bar{\ell})\ G'F]\ +\right.$$

$$\left.(-1)^{j+\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}1 & k & K\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}j' & K & j\\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}[\Delta(k,\ell',\bar{\ell})\ F'G-\Delta(k,\bar{\ell},\ell)\ FG']\right\} \qquad (4b)$$

où $[X,Y] = (2X+1)\ (2Y+1)$ et où $\Delta(a,b,c)$ est égal à 1 si a,b,c, vérifient la condition de triangularité et est égal à 0 dans le cas contraire.

[1] B. R. Judd (1963), Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw-Hill.

[2] A. R. Edmonds (1960), "Momentum in Quantum Mechanics", Princeton University Press.

Appendice II

ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DES ORBITALES VIRTUELLES

L'essentiel de l'organigramme est donné dans la Figure 1, les blocs-diagrammes les plus importants pour les tranches 1 et 2 de cette figure sont donnés sur les Figures 2 et 3.

Dans les tranches 2, 3 et 4, les blocs les plus importants sont :

DIABAS : Calcule les éléments de la matrice d'énergie (en fonction des bases) donnée par l'expression (25) du Chapitre II.

DIAG : Calcule les éléments de la matrice d'énergie (multiconfigurationnelle) donnée par l'hamiltonien (1) du Chapitre II.

FUNVIR : Calcule l'orbitale virtuelle.

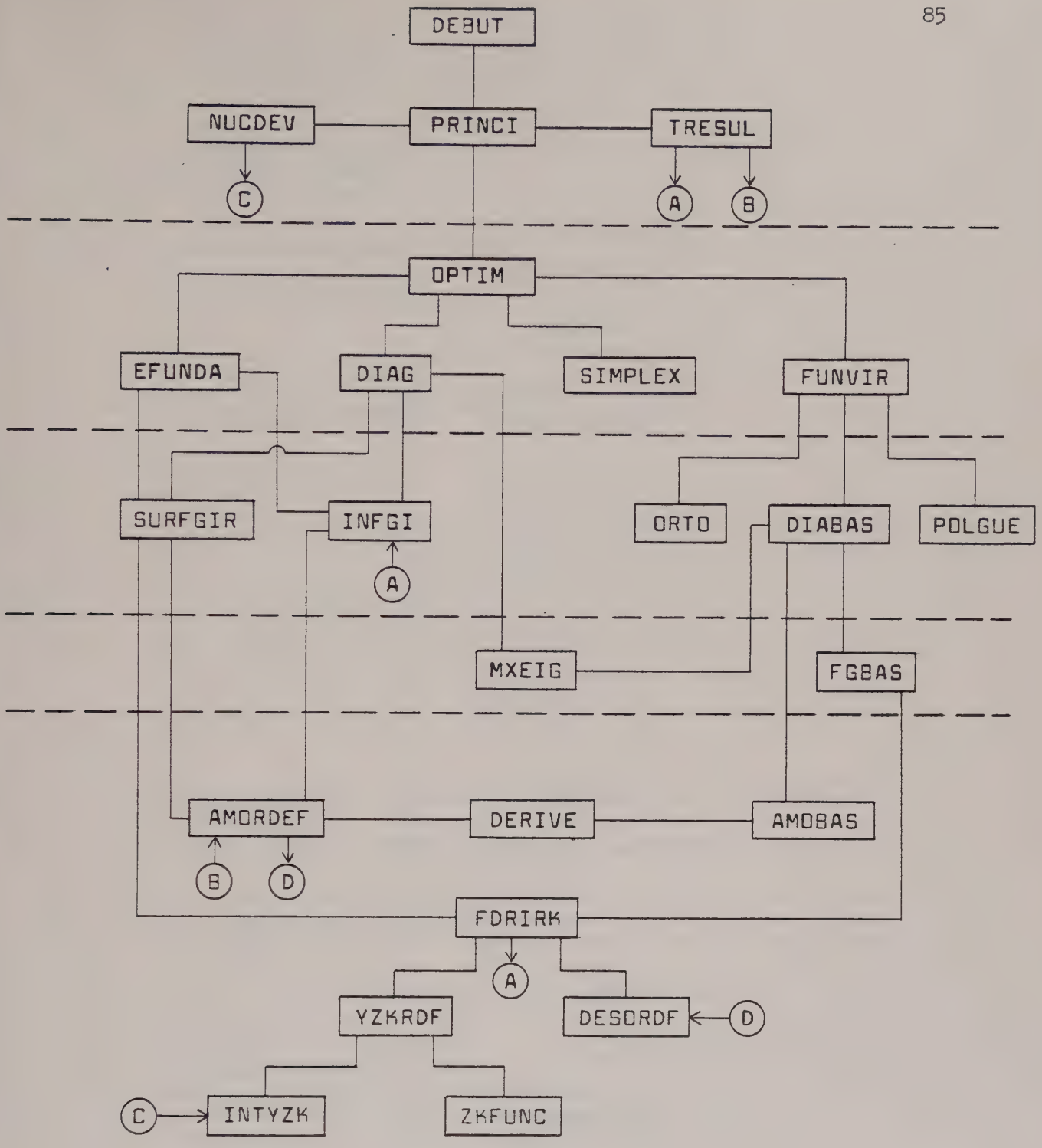
MXEIG : Fait la diagonalisation.

SIMPLEX : Fait le choix du paramètre λ , équation (16) ou (17) du Chapitre II.

OPTIM : Dirige tout le processus d'optimisation.

Dans la tranche 5 se trouvent les blocs de calcul des intégrales de Slater, de celles du champ central et d'autres valeurs. Nous avons utilisé là les sous-programmes du programme "Multiconfigurational Dirac-Fock" de Desclaux [1] ou nous les avons adaptés à nos besoins.

[1] J. P. Desclaux, Comp. Phys. Commun. 11, 31 (1975).



ORGANIGRAMME DU PROGRAMME

FIGURE 1

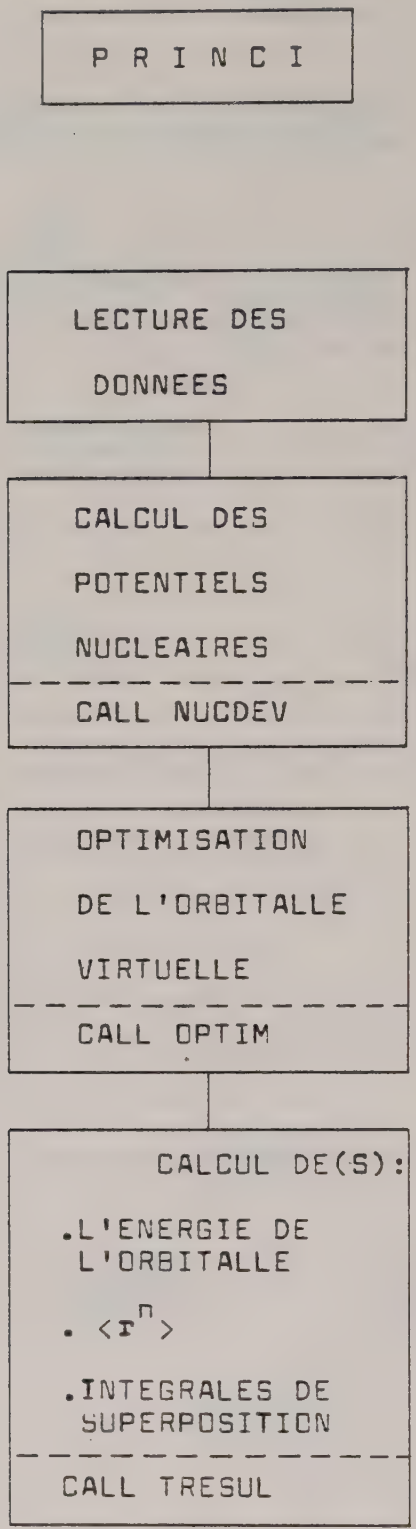

P R I N C I
LECTURE DES
DONNEES
CALCUL DES
POTENTIELS
NUCLEAIRES
CALL NUCDEV
OPTIMISATION
DE L'ORBITALLE
VIRTUELLE
CALL OPTIM
CALCUL DE(S):
.L'ENERGIE DE
L'ORBITALLE
. <r^n>
.INTEGRALES DE
SUPERPOSITION
CALL TRESUL

FIGURE 2.

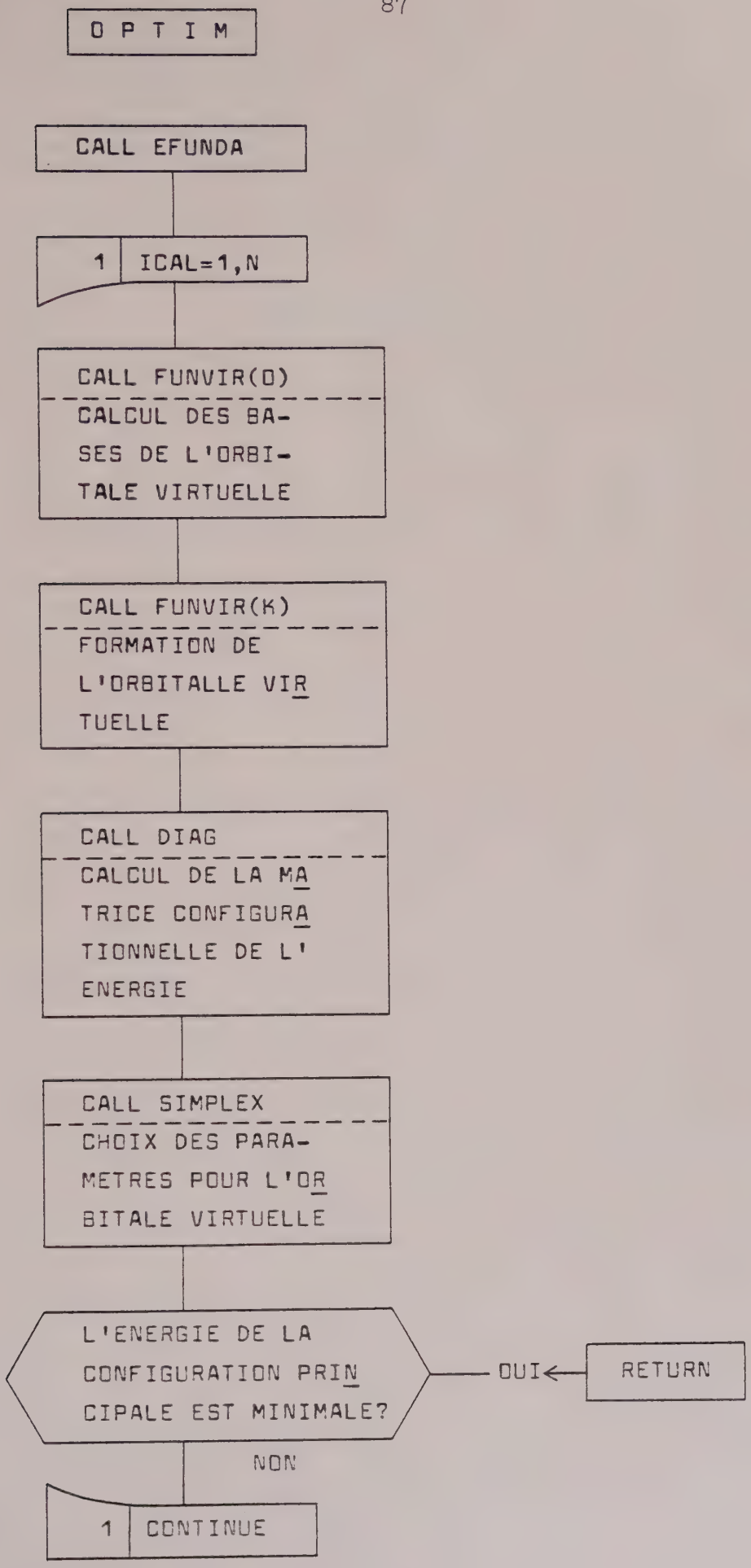

O P T I M
CALL EFUNDA
1
ICAL=1,N
CALL FUNVIR(0)
CALCUL DES BA-
SES DE L'ORBI-
TALE VIRTUELLE
CALL FUNVIR(K)
FORMATION DE
L'ORBITALLE VIR
TUELLE
CALL DIAG
CALCUL DE LA MA
TRICE CONFIGURA
TIONNELLE DE L'
ENERGIE
CALL SIMPLEX
CHOIX DES PARA-
METRES POUR L'OR
BITALE VIRTUELLE
L'ENERGIE DE LA
CONFIGURATION PRIN
CIPALE EST MINIMALE?
OUI
RETURN
NON
1
CONTINUE

FIGURE 3.

A N N E X E I

Refined MCHF evaluations of field isotope shift and hyperfine structure in the Calcium atom

A. L. A. FONSECA and J. BAUCHE

Laboratoire Aimé Cotton*, C.N.R.S. II, Bâtiment 505

91405 Orsay Cedex, France

Abstract

In the calcium atom, the MCHF method has been applied for evaluating the field-shift electronic parts of both $4s^2 - 4s4p$ lines, and the hyperfine-structure electronic effective parameters of the $4s4p\ ^3P_2$ level. In the latter case, the far-configuration mixing corrections are computed with the assumption that the lower state is itself a two-component $sp + dp$ state in close-configuration mixing. The result of a preliminary calculation of the hyperfine structure of $4s4p\ ^1P$ is also presented.

*Laboratoire associé à l'Université Paris-Sud.

1. INTRODUCTION.

The Multiconfigurational Hartree-Fock (MCHF) method is a sophisticated ab initio method, but it is simple enough for its results to exemplify some physical phenomenons. It has already been applied once to the lowest sp configuration of an alkaline-earth atom, namely, in the 3s3p configuration of Magnesium I [1]. In this calculation, it has been discovered that the mixing between the nsnp and $\overline{n-1}$ d np configurations is important for the ^3P Russell-Saunders (RS) term, and very important for ^1P . For the case of the 4s4p configurations in Calcium I, the same type of mixing is the cornerstone of the present ab initio studies of the field isotope shifts of 4s4p $^3P_1$ and $^1P_1$, and of the orbit-dependent hyperfine structure (hfs) of the 4s4p $^3P_2$, two problems of current interest [2,3].

2. FIELD ISOTOPE SHIFT.

Some accurate isotope shifts have been measured in the spectrum of Calcium I and published in 1976 by Neumann et al. [4] and in 1977 by Brandt et al. [2]. Through a careful analysis of the measurements, the latter authors could later compare [5] the field shifts ΔF of the first two resonance lines, denoted $4s^2$ - 4s4p $^3P_1$, the intercombination line, and $4s^2$ - 4s4p $^1P_1$, the resonance line. They found these shifts to be almost identical, the ratio $\rho = \Delta F$ (intercombination) / ΔF (resonance) being equal to 1.18 .

To interpret this result ab initio, we have applied the MCHF method, first to the mixing of 4s4p with 3d4p , and second, in a refined approach,

to the mixing of 4s4p1 and 3d4p2 (non-orthogonal 4p1 and 4p2 orbitals).

2.1 Choice of the configuration set.

To go beyond the monoconfigurational approximation, it is customary to take into account the mixing of the main configuration with the excited ones. Among the latter, the most important are those which contribute to the so-called "crossed second order" (CSO), i.e., those which have non-zero off-diagonal matrix elements with the main configuration for both the electrostatic-repulsion G and field-shift F operators. Because we are only interested in the electronic part of the field shift, the corresponding operator can be written, in an excellent approximation,

$$F = \alpha \sum_i \delta(\vec{r}_i) \quad . \qquad (1)$$

In this expression, α is a constant containing all the relevant nuclear quantities, the sum runs over all the electrons i of the system, and the occurrence of the Dirac distribution $\delta(\vec{r})$ means that only the s electrons are supposed to contribute.

Now, it has been known for a long time [5,6] that the results of the (monoconfigurational) Hartree-Fock (HF) method are remarkably insensitive to the mixing with some monoexcited configurations. More specifically, it has been shown [7,8] that, for the evaluation of a purely-radial operator like that of field shift, the CSO corrections to the HF value are zero. For that reason, we turn to the main higher order corrections, namely, those due to the mixing of 4s4p with the close configuration 3d4p (see Section 1).

2.2 Numerical results.

To achieve convergence in the MCHF process, we must enter in the input a reasonable initial approximation of the "virtual" orbital denoted 3d . This approximation was obtained through the use of Labarthe's code [9]. Then the MCHF code of Froese Fischer [10] was applied.

The results for the weights of the mixing configurations are given in the first line of Table 1, for both $[4s4p]^3P$ and ^1P . In such a notation, which is also used in the following and in the Tables, the brackets mean that the enclosed item is not pure.

The results for the field shift are given in the first five columns of Table 2, first in the HF approximation (pure configurations), and second for the mixing of 4s4p with 3d4p . In the first four lines the values of the quantity $4\pi|\Psi_{ns}(0)|^2$ are given in atomic units (a.u.) for the orbitals 1s through 4s , and in the fifth line the values of the linear combination $\langle F\rangle = 4\pi \sum_{n=1}^{4} |\Psi_{ns}(0)|^2 q_{ns}$, where q_{ns} is the occupation number of the ns orbital. The number q_{ns} is equal to 2 for $n=1$ through 3 . For $n=4$, it is equal to 2 for $4s^2\ ^1S_0$, to 1 for the 4s4p pure states, and to the weight of 4s4p for the MCHF states.

From the numbers at the bottom of Table 2, two values of

$$\rho = \frac{\langle F\rangle(4s4p\ ^3P) - \langle F\rangle(4s^2)}{\langle F\rangle(4s4p\ ^1P) - \langle F\rangle(4s^2)}$$

can be derived, one for monoconfigurational states and one for mixed [4s4p] states. They are respectively :

$$\rho_{HF} = 1.70 \quad \text{and} \quad \rho_{MCHF} = 0.98 \ .$$

2.3 Discussion.

The MCHF evaluation of the ρ ratio agrees fairly well with the experimental value $\rho_{exp} = 1.18$ [5], whereas the HF evaluation does not.

It is interesting to see that this difference comes essentially from two phenomenons in the MCHF calculation for ^1P, where the mixing between the two configurations is very large : the density probability of the 4s orbital at the origin is about 15% smaller than in the HF result, and at the same time its occupation number is reduced by 19%. Both these phenomenons have also been observed in the case of Mg I 3s3p [1].

Several refinements can be made :

(i) The use of the MCHF model presupposes the validity of the Russell-Saunders (RS) coupling. Any intraconfiguration mixing between RS terms, due to magnetic interactions, should be taken into account. However, the overall fine-structure splitting of the ^3P term is equal to 158 cm^{-1} whereas the wavenumber difference between ^3P and ^1P is more than 8000 cm^{-1} [11]. Therefore the intermediate-coupling effects on the field shift should be negligible.

(ii) One way to check ab initio the conclusion reached in (i) consists in applying to the problem the Multiconfigurational Dirac-Fock (MCDF) code of Desclaux [12]. The two-configuration problem of 4s4p + 3d4p becomes the five-subconfiguration problem of

$$(4s4p_{1/2} + 4s4p_{3/2} + 3d_{3/2}4p_{1/2} + 3d_{3/2}4p_{3/2} + 3d_{5/2}4p_{3/2})\ J=1$$

(we call subconfiguration a "relativistic configuration").

The lowest eigenvalue of this 5×5 energy matrix is the energy of the $[4s4p\ ^3P_1]$ level, and the one just above corresponds to $[4s4p\ ^1P_1]$.

Like in the non-relativistic MCHF calculations, approximate initial radial functions must be found for the virtual orbitals $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$. We have done this with a specific code where the desired orbital is expanded on a basis of generalized Laguerre polynomials and where the occurrence of the negative-continuum functions is avoided like in the method of Drake and Goldman [13].

Two MCDF calculations have been done, where the optimization is forced on the lowest and on the second-lowest eigenvalue respectively. The numerical results are given in Table 3 for the amplitudes of the five subconfigurations in the eigenvectors, and in Table 4 for the field shifts of the s and $p_{1/2}$ orbitals. In the latter Table, the numbers are the coefficients of the expansions at $r = 0$ of the radial functions of the relevant components (the large component for each s orbital and the small one for each $p_{1/2}$ orbital). When combined with the analogous results for the $4s^2$ state, which are also in Table 4 these numbers yield a new result for the ratio ρ, $\rho_{MCDF} = 0.95$, which is very close to ρ_{MCHF}, as expected.

(iii) There appears some asymmetry in the fact that in Section 2.2 the 4s4p wavefunctions are refined through the MCHF procedure whereas that of the ground state $4s^2$ is not. However, the mixing between $4s^2$, $4p^2$ and $3d^2\ ^1S$ is expected to be small, in view of the large experimental difference between the energies of $4s^2$ and of both higher states [11].

(iv) In the hyperfine-structure study of the $4s4p\ ^3P_2$ level (Section 3), it was found important to include the effects of the 4snp configurations with $n > 4$, like in the case of Mg I 3s3p [1]. This can be achieved, in the MCHF code, by mixing 4s4p1 with 3d4p2, where the p radial orbitals denoted 4p1 and 4p2 are neither identical nor orthogonal [6]. It changes the results for the field shifts, through joint increases of $|\Psi_{4s}(0)|^2$ and of the weight of $4s4p\ ^1P$. The second line of Table 1 and the sixth and seventh columns of Table 2 contain the corresponding results, from which the new value

$$\rho_{MCHF(n-o)} = 1.08$$

can be derived (n-o stands for non-orthogonal).
This valus is not very much different from ρ_{MCHF}, which could be expected because the inclusion of the excited 4snp is due to improve essentially the 4p orbital, not the 4s.

3. HYPERFINE STRUCTURE.

3.1 Introduction.

The determination of nuclear spins and magnetic and electric moments has been possible for more than fifty years through the measurement of atomic hyperfine structures (hfs). More than that, atomic hyperfine structure remains the only source of information for all nuclear moments, except for most magnetic-dipole moments, which can be reached directly.

For the extraction of the electric-quadrupole moment Q from the

electric-quadrupole hyperfine constant B of a level, one generally uses the central-field scheme. If the close-configuration-mixing situation is not too complicated, electronic hfs constants are first derived parametrically. Then some radial quantities must be determined for obtaining Q .

In the case of the calcium atom, the $4s4p\ ^3P_2$ level is of particular interest for the determination of Q , because it is free from intermediate-coupling effects. A theoretical paper containing hyperfine-structure calculations for all the levels of 4s4p has been published recently [14]. In that work, the authors have applied the very accurate Many-Body Perturbation Theory (MBPT), for obtaining the required radial quantities. Before this method was proposed and developed, there existed that of Sternheimer [15] for computing the corrections to Q which result from shielding and antishielding by the atomic core. Actually, the latter method only yields the CSO corrections, so that its results can be reproduced by means of an MCHF code. These corrections can be viewed upon as corrections to the $\langle r^{-3} \rangle$ integrals, which change them into so-called effective radial integrals.

Starting from the fact that the $4s4p\ ^3P$ RS term of Calcium I is mixed with 3d4p , we have been interested in a new way of computing the CSO corrections : instead of using a monoconfigurational zeroth-order description, the $4s4p\ ^3P$ term, we can start from the state $(4s4p1 + 3d4p2)\ ^3P$ which is our best approximation for this type of mixing (see Section 2.3(iv)). In this way, we can take into account important third-order contributions.

In the following, we compute the CSO contributions, first in the classical way, for the sake of comparison, and second with a mixed-state zeroth-order wavefunction.

3.2 CSO with a monoconfigurational zeroth-order state.

For all three parts of the orbit-dependent hfs , the monoelectronic excitations which contribute to the crossed second order with the electrostatic-repulsion G operator are listed in Table 5. They are of the $p \rightarrow p$ type for the $\ell^{(1)}$ part, and of the $s \rightarrow d$, $p \rightarrow p$ and $p \rightarrow f$ types for the $\{s^{(1)}\, C^{(2)}\}$ and $C^{(2)}$ parts. In Table 5, the primed orbitals refer to empty subshells, from the discrete and the continuum parts of the spectrum, and double-primed orbitals to closed subshells.

3.2.1 For each of the excitations from the core subshells 1s through 3p , the CSO contributions to the effective $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ radial integrals have been computed in the same standard way.

(i) The angular form of the single necessary excited state is determined, and the angular coefficients of the corresponding off-diagonal elements of G and of the hfs are computed, through the use of Labarthe's code [16].

(ii) A two-configuration formal state is built with $4s4p\ ^3P$ and the relevant excited state.

(iii) A good initial approximation is obtained for the virtual orbital [9].

(iv) The application of the MCHF code [10] yields the desired radial function. In this run, all the other radial functions are frozen to what they are in the monoconfigurational HF $4s4p\ ^3P$ state.

Table 6 contains, for each of the excitations treated to second order (CSO), the amplitudes of the excited state and the contributions to the $\langle r^{-3} \rangle$ effective radial quantities.

3.2.2 For the last two types of excitations, $4s \rightarrow n'd$ and $4p \rightarrow n'p$ we have used the same scheme as in Section 2.3(iv), namely, a two-configuration MCHF run with 4s4p1 and 3d4p2 . This calculation, which is the same for all three orbit-dependent parts of the hfs , goes beyond the crossed second order. The weights are the same as in the second line of Table 1 (first two columns), and the $\langle r^{-3} \rangle$ and overlap integrals are $\langle r^{-3} \rangle_{4p1} = 0.7810$, $\langle r^{-3} \rangle_{4p2} = 1.2550$, $\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 0.0830$, $\langle 4s|r^{-3}|3d \rangle = -0.0125$ (in a.u.) and $\langle 4p1|4p2 \rangle = 0.9723$. The final results listed in Table 7 are the values of the three $\langle r_{\ell}^{-3} \rangle$, $\langle r_{sC}^{-3} \rangle$ and $\langle r_{Q}^{-3} \rangle$ <u>effective</u> radial quantities for the $\ell^{(1)}$, $\{s^{(1)} C^{(2)}\}^{(1)}$ and $C^{(2)}$ hfs respectively. For example, we compute, for the electric-quadrupole hfs in the biconfigurational approximation (4s4p1 + 3d4p2)

$$\langle r_{Q}^{-3} \rangle_{2 \text{ conf.}} = w_1^2 \langle r^{-3} \rangle_{4p1} + w_2^2 \left[\frac{1}{2} \langle r^{-3} \rangle_{3d} + \frac{1}{10} \langle r^{-3} \rangle_{4p2} \right]$$

$$- w_1 w_2 \sqrt{2} \langle 4s|r^{-3}|3d \rangle \langle 4p1|4p2 \rangle$$

where w_1 and w_2 are the amplitudes of 4s4p1 and 3d4p2 in the ^3P state, $\langle 4s|r^{-3}|3d \rangle$ is an off-diagonal radial integral and $\langle 4p1|4p2 \rangle$ is the overlap integral.

3.3 CSO with a biconfigurational zeroth-order state.

An alternative way for computing the CSO contributions consists in considering all monoelectronic excitations from the biconfigurational state 4s4p1 + 3d4p2 defined above (Section 2.3(iv)). This means exciting electrons from the 3d4p2 as well as from the 4s4p1 component. The total number of such excitations is roughly twice as much as before. We give in Table 8 the detailed results like in Table 6, but limited to the evaluation of the electric-quadrupole $\langle r_Q^{-3} \rangle$ quantity. The final value of the latter is in the fourth column of Table 7.

3.4 Discussion.

The results for the values of the $\langle r^{-3} \rangle$ effective parameters listed in Table 7 can be commented in several ways.

(i) The increment due to the mixing with dp is about 20%, and that due to the far configurations ranges from 20% for the $\ell^{(1)}$ part to 40% for the $C^{(2)}$ part, when the zeroth-order is considered to be just the 4s4p ^3P term. The total antishielding effect for the quadrupole part is large (R = 0.237 in the notation of Sternheimer [17]).

(ii) The n"p → n'p excitations bring by far the largest contributions, especially 3p → n'p .

(iii) For the electric-quadrupole part, entering the 3d4p component into the zeroth-order state does not contribute to $\langle r_Q^{-3} \rangle$ through the mono-excitations from this component, although the amplitude of the latter is 0.17, but almost purely through a reduction of the contribution of the 3p → n'p excitation in the 4s4p component.

(iv) The relativistic correction to the $\langle r^{-3}_Q \rangle$ parameter has been evaluated by Olsson and Salomonson [14] as being the ratio of the Dirac-Fock to the Hartree-Fock $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ values for the average of the 4s4p configuration. The result is an increase by a 1.02 factor.

We have not been able to determine precisely the way in which our final value $\langle r^{-3}_Q \rangle = 1.03$ differs from Olsson and Salomonson's 1.16 result [14], because we no details on the latter numerical calculations. But, considering that our method is probably less accurate than theirs, wa prefer not to claim a new value for the nuclear quadrupole moment of ^{43}Ca.

3.5 The case of the ^1P term.

The $^3P_2$ level is safer for the evaluation of the nuclear quadrupole moment of ^{43}Ca, but the ^1P term looks to be a more severe test of the electronic wavefunctions, in view of the very large configuration-mixing effects to which it is subject. In the line of our main work, we have attempted to compute the effective $\langle r^{-3}_\ell \rangle$ parameter for ^1P, with the same types of refinements which have been introduced in the calculation of the ^1P term in Mg I 3s3p [1].

The results are given in Table 9. They are not as complete as for Mg I, e.g., because only the $3p \rightarrow np$ excitation from only the 4s4p1 component has been computed (but, from the numbers in Table 6, it is clear that the $2p \rightarrow np$ excitation is of less importance).

The final value, 0.324, is very different from Olsson and Salomonson's 0.185, and closer to experiment. It would be interesting to refine it furthe

4. CONCLUSION.

The lowest sp configurations of the alkaline-earth atoms are strongly affected by the mixing with dp . We have first computed ab initio both its Russell-Saunders terms by means of the Multiconfigurational Hartree-Fock method (MCHF). If the 4p orbitals associated with 4s and 3d are assumed to be 4p1 and 4p2 , neither identical nor orthogonal, significant changes appear. This model brings the field-isotope-shift values of the two $4s^2$ - 4s4p lines close to each other, in agreement with experiment.

For hyperfine structure, the far-configuration-mixing effects have been computed in the ^3P term, by means of virtual orbitals. First, they were computed for the $\ell^{(1)}$, $\{s^{(1)}\, c^{(2)}\}^{(1)}$ and $c^{(2)}$ parts with the assumption that the excitations originated from a pure sp configuration. Second, all monoelectronic excitations from 4s4p1 + 3d4p2 were considered for the $c^{(2)}$ part. The results differ appreciably, although by third-order terms only.

The main configuration-mixing effects have been computed for the ^1P term. The result comes definitely closer to experiment than the previous available evaluation.

One of us (A.L.A.F.) is grateful to the CNPq (Brasil) for the allowance of a grant.

REFERENCES.

[1] Bauche, J., Couarraze, G., and Labarthe, J.-J., Z. Phys. 270, 311 (1974).

[2] Brandt, H. W., Heilig, K., Knöckel, H., and Steudel, A., Phys. Letters 64A, 29 (1977).

[3] Grundevik, P., Gustavsson, M., Lindgren, I., Olsson, G., Robertsson, L., Rosen, A., and Svanberg, S., Phys. Rev. Letters 42, 1528 (1979).

[4] Neumann, R., Träger, F., Kowalski, L., and zu Putlitz, G., Z. Phys. A 279, 249 (1976).

[5] Brillouin, L., J. Physique 3, 373 (1932) ; Act. Sci. Ind. No 159, Hermann, Paris (1934).

[6] Froese Fischer, C., The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley and Sons, New York (1977).

[7] Bauche, J., and Klapisch, M., J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 5, 29 (1972).

[8] Labarthe, J.-J., J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 5, L181 (1972).

[9] Labarthe, J.-J., Comput. Phys. Commun. 16, 311 (1979).

[10] Froese Fischer, C., Comput. Phys. Commun. 14, 145 (1978).

[11] Moore, C. E., Atomic Energy Levels, NSRDS.NBS 35 (1971).

[12] Desclaux, J.-P., Comput. Phys. Commun. 9, 31 (1975).

[13] Drake, G. W., and Goldman, S. P., Phys. Rev. 23, 2093 (1981).

[14] Olsson, G., and Salomonson, S., Z. Phys. A 307, 99 (1982).

[15] Sternheimer, R. M., Phys. Rev. A 6, 1702 (1972) and references therein.

[16] Labarthe, J.-J., Comput. Phys. Commun. 16, 301 (1979).

[17] Sternheimer, R. M., Phys. Rev. 80, 102 (1950).

	$4s4p\ ^3P$	$3d4p\ ^3P$	$4s4p\ ^1P$	$3d4p\ ^1P$
4s4p + 3d4p	0.9686	0.0314	0.8089	0.1911
4s4p1 +3d4p2	0.9697	0.0303	0.8445	0.1555

TABLE 1

Weights in the MCHF wavefunctions.

		4s4p		4s4p + 3d4p		4s4p1 + 3d4p2	
	$4s^2\ {}^1S$	${}^3P$	${}^1P$	${}^3P$	${}^1P$	${}^3P$	${}^1P$
1s	30528.49	30528.32	30528.43	30528.31	30528.43	30528.31	30528.41
2s	2572.25	2571.82	2572.06	2571.80	2571.90	2571.82	2571.93
3s	305.89	305.14	305.45	305.03	304.85	305.05	305.06
4s	17.44	18.72	25.18	18.44	21.47	18.64	22.52
<F>	66848.14	66829.28	66837.06	66828.14	66827.73	66828.44	66829.82

TABLE 2

Electronic densities in r=0 (in atomic units).

	$[^3P_1]$	$[^1P_1]$
$4s_{1/2}4p_{1/2}$	0.807834	0.515177
$4s_{1/2}4p_{3/2}$	0.560710	-0.740728
$4p_{1/2}3d_{3/2}$	-0.076187	-0.252736
$4p_{3/2}3d_{3/2}$	-0.133412	-0.111083
$4p_{3/2}3d_{5/2}$	-0.096985	0.331209

TABLE 3

Amplitudes of the subconfigurations in the MCDF expansions.

		4s4p + 3d4p	
	$4s^2\ {}^1S_0$	$[{}^3P_1]$	$[{}^1P_1]$
1s	28597.67	28597.50	28597.59
2s	2451.27	2450.84	2450.92
$2p_{1/2}$	7.10	7.10	7.10
3s	291.50	290.70	290.44
$3p_{1/2}$	0.75	0.76	0.75
4s	16.66	17.65	20.04
$4p_{1/2}$		0.03	0.02
$\langle F \rangle$	62729.90	62710.88	62709.92

TABLE 4

Field-shift electronic quantities

in the Dirac-Fock and MCDF calculations.

	$\ell^{(1)}$	$\{s^{(1)}\, C^{(2)}\}^{(1)}, C^{(2)}$
n"s →		n'd
n"p →	n'p	n'p , n'f
4s →		n'd
4p →	n'p	n'p

TABLE 5

Types of excitations for the crossed-second-order corrections to the orbit-dependent hyperfine structures.

	part in $\ell^{(1)}$		part in $\{s^{(1)}\ C^{(2)}\}^{(1)}$		part in $C^{(2)}$	
	excited-state amplitude	contribution to $\langle r_\ell^{-3} \rangle$	excited-state amplitude	contribution to $\langle r_{sC}^{-3} \rangle$	excited-state amplitude	contribution to $\langle r_Q^{-3} \rangle$
1s → n'd			$8.19\ 10^{-6}$	0.0090	$1.66\ 10^{-6}$	-0.0047
2s → n'd			$1.01\ 10^{-4}$	0.0005	$-1.53\ 10^{-4}$	-0.0050
2p → n'p	$1.74\ 10^{-4}$	0.0412	$-2.38\ 10^{-4}$	0.0461	$-1.65\ 10^{-4}$	0.0633
2p → n'f			$-6.00\ 10^{-5}$	0.0020	$1.47\ 10^{-4}$	-0.0074
3s → n'd			$-2.57\ 10^{-3}$	0.0014	$5.44\ 10^{-3}$	-0.0037
3p → n'p	$5.80\ 10^{-3}$	0.1291	$-7.64\ 10^{-3}$	0.1438	$-7.16\ 10^{-3}$	0.2614
3p → n'f			$3.19\ 10^{-3}$	0.0011	$-8.11\ 10^{-3}$	-0.0068
Total		0.1704		0.2040		0.2970

TABLE 6

Numerical results for the crossed-second-order corrections to the orbit-dependent hyperfine structure of $4s4p\ ^3P_2$.

	HF	MCHF 4s4p1 + 3d4p2	MCHF + CSO (Section 3.2)	MCHF + CSO (Section 3.3)
$\langle r_{\ell}^{-3} \rangle$	0.7705	0.7421	0.9125	
$\langle r_{sC}^{-3} \rangle$	0.7705	0.7654	0.9694	
$\langle r_{Q}^{-3} \rangle$	0.7705	0.7654	1.0624	1.0096

TABLE 7

Effective values of the $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ electronic parameter for $4s4p\ ^3P$.

	excitations from the 4s4p1 component	excitations from the 3d4p2 component
1s → d'	-0.004861	-0.000016
2s → d'	-0.004475	-0.000124
2p → p'	0.061588	0.000538
2p → f'	-0.007110	-0.000151
3s → d'	-0.003753	0.000071
3p → p'	0.209801	-0.000341
3p → f'	-0.006979	0.000118
4p2 → f'		-0.000055
Total	0.244211	0.000040

TABLE 8

Contributions to the $\langle r_Q^{-3} \rangle$ effective parameter for 4s4p $^3P_2$.

HF (center of gravity)	0.637
HF (^{1}P)	0.169
MCHF : 4s4p + 3d4p	0.450
4s4p1 + 3d4p2	0.315
id. + (3p → np)	0.324
Experiment	0.53(3)

TABLE 9

Effective values of the $\langle r_\ell^{-3} \rangle$ electronic parameter for 4s4p ^{1}P .

A N N E X E I I

Ab initio evaluation of hyperfine structure electronic parameters in the iron atom.

A. L. A. FONSECA and J. BAUCHE

Laboratoire Aimé Cotton*, C.N.R.S. II, Bâtiment 505,

91405 Orsay Cedex, France.

Physics Abstracts: 35.10F - 31.20T

* Laboratoire associé à l'Université Paris-Sud.

Résumé

Dans le cadre de l'application de la technique des opérateurs effectifs à la structure hyperfine atomique des configurations $\ell^N\ell'$, nous avons calculé par la méthode MCHF les paramètres électroniques hyperfins relatifs aux opérateurs à deux corps provenant du mélange des termes $(3d^7\ {}^4F,4s)^{3,5}F$ de l'atome de fer avec les configurations lointaines. La comparaison avec les 13 valeurs déduites des mesures expérimentales par Dembczynski (J. Physique 41 (1980) 109) est satisfaisante, sauf pour trois d'entre elles. L'un de ces désaccords reste inexpliqué.

Abstract

In the frame of the effective-operator technique applied to atomic hyperfine structure in the $\ell^N\ell'$ configurations, we have computed ab initio, by means of the MCHF method, the electronic hfs parameters relevant to the two-body far-configuration-mixing effects on the $(3d^7\ {}^4F,4s)^{3,5}F$ terms of the iron atom. The comparison with the 13 values deduced from experimental measurements by Dembczynski (J. Physique 41 (1980) 109) is satisfactory, except for three of them. One of these discrepancies remains unexplained.

1. Introduction.

The use of effective operators and effective parameters has been for dozens of years an essential tool in phenomenological physics. In atomic spectroscopy, whose fundamental interactions are well known, it has been applied first to the refined interpretations of the level energies [1,2] , then to the hyperfine structures, etc.. When it comes to a high degree of sophistication, many experimental accurate values are needed for the determination of numerous parameters. This is generally not a real problem in the field of level energies, but may become one for hyperfine structures, whose accurate measurements are painstaking.

The most sophisticated phenomenological formalism for atomic hyperfine structures (hfs) is by now that of Bauche-Arnoult for the case of $\ell^N\ell'$ configurations [3] . It is the generalization of the results of the same author for the ℓ^N configurations [4] , which are in the line of the study of the p^N levels by Judd [5]. The simplest cases for $\ell^N\ell'$ are clearly those with $\ell'=0$. However, not less than 17 electronic hyperfine parameters are already needed in the d^Ns configurations, for example, for describing the one- and two-body far-configuration-mixing corrections to the expectation values of the three parts of the magnetic-dipole hfs operator

$$H_m = \frac{2\beta\beta_N \mu_N}{I}\left(\sum_{i=1}^{N}\left[\ell_i^{(1)} - \sqrt{10}\left\{s_i^{(1)}\, c_i^{(2)}\right\}^{(1)} + \frac{8\pi}{3}\,\delta(\vec{r}_i)s_i^{(1)}\right]\cdot I^{(1)}\right) \qquad (1)$$

in classical notations [6]. In Bauche-Arnoult's formalism, each hfs parameter $a^{\nu k}_{\alpha SL}$ for a given Russell-Saunders term αSL and one of the

three parts of H_m (where $(\varkappa k) = (01)$, (12) and (10) respectively) is written $a^{\varkappa k}(1+\Delta^{\varkappa k}_{\alpha SL})$, where $a^{\varkappa k}$ does not depend on the term, and $\Delta^{\varkappa k}_{\alpha SL}$ $(<<1)$ can be expanded numerically over parameters denoted x_i.

For finding an application of this formalism, the $d^N s$ configurations are the best candidates, because :

(i) compared to the $p^N s$ configurations, they are complex enough for a sufficient number of measurements to be achieved ;

(ii) compared to the $f^N s$ configurations, their close-configuration-mixing situation is clear, because the low-lying $(d+s)^N$ group of configurations is the transition metals is generally well isolated from perturbing even configurations.

The $3d^N 4s$ configurations have one extra advantage : their mixing with $3d^{N-1}4s^2$ and $3d^{N+1}$ is small in the neutral atoms and singly-charged ions [2].

Recently, Dembczynski [7] has chosen very adequately the case of the lowest two Russell-Saunders terms of the $3d^7 4s$ configuration of Fe I, in which the ^{57}Fe hyperfine structures of seven levels have been measured with high accuracy in Bonn [8] by the Atomic-Beam Magnetic Resonance method following laser illumination (ABMR-LIRF). He has first studied with great care [9] the intermediate coupling inside the $3d^7 4s$ configuration and its (small) mixing with $3d^6 4s^2$ and $3d^8$: in the Slater-Condon interpretation, ha has gone as far as introducing the two-electron magnetic interactions (spin-spin and spin-other-orbit), and the three-body effective operators for far-configuration mixing.

From the eigenvectors, he has deduced the coefficients of all the one-body and two-body hyperfine parameters for the levels of the $3d^7 4s\ ^5F$ and ^3F terms of interest. Through the subsequent least-squares 6-parameter fit of the 7 measurements and the use of other information, he has eventually determined the numerical values of the 4 one-body parameters $a_{4s}(s)$, $a_{3d}(s)$, $a_{3d}(\ell)$, $a_{3d}(sC)$ and 11 two-body parameters.

In the present study, we are interested in testing these values through comparison with the results of the Multiconfigurational Hartree-Fock method (MCHF). In §. 2, we briefly recall the principles of the calculations, which are very similar to those carried out, for example, by Bauche-Arnoult and Labarthe [10]. The numerical values presented in §. 3 confirm, as a whole, the assumption and results of Dembczynski [7]. However, we propose to change three parameter values, and we discuss in §. 4 one large and irreducible discrepancy.

2. Computational method.

For interpreting ab initio the hyperfine structures of the $3d^7 4s$ levels in Fe I , we must evaluate the first-order parameters and the corrections due to the mixing with other configurations. The hyperfine operator H_m (eq. (1)) being a monoelectronic operator, the second-order corrections of interest are due to the mixing of $3d^7 4s$ with monoexcited configurations only.

For what concerns the first-order parameters, the Hartree-Fock (HF) method is adequate. For the corrections linked with the single excitations

(i) the close-configuration mixing of $3d^7 4s$ with $3d^6 4s^2$ and $3d^8$ has been treated by Dembczynski [7,9] in the Slater-Condon parametric scheme ;

(ii) the effects of the excitations from the closed subshells to the open subshells can be evaluated from suitable Hartree-Fock (HF) calculations ;

(iii) the effects of the excitations from closed or open subshells to empty subshells are conveniently evaluated through the Multiconfigurational Hartree-Fock method (MCHF).

The reason why the mixing of the relevant Ψ_0 state with the infinite set of states resulting from the $n\ell \rightarrow n'\ell'$ excitation (with fixed n, ℓ and ℓ', and all possible values of n, including continuum indices) has been given initially by Löwdin and Shull [11]. It makes the major advantage of the MCHF method for the refined ab initio study of hyperfine structure, through the determination of one virtual orbital for each $(n\ \ell\ \ell')$ case. Labarthe has built computer codes for solving the angular problems [12,13] and for elaborating approximate virtual orbitals [14] as inputs to the MCHF 77 code of C. Froese Fischer [15].

3. Numerical results.

We list in Table 1 the numerical results of our ab initio computations for 13 second-order parameters listed by Dembczynski and denoted x_i ($i=1$ through 13). All the MCHF calculations, except that for x_7, have been made with a fixed core $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ and the optimisation

of the 3d radial function and of the relevant virtual orbital. In all the same cases, the "perturbed" state Ψ_0 belonged to the term $T = (3d^7\ {}^4F, 4s)^3F$, and the appropriate off-diagonal energy element was determined by means of Labarthe's angular code. The case of x_7 is described in §. 4.

The HF calculations for x_{10} and x_{11} simply consisted in getting by means of the HF code the values of the off-diagonal energy elements and excited-configuration energies, easy to obtain from the occupied radial orbitals of the term T. For the cases of x_{12} and x_{13}, it was only checked that the off-diagonal $\langle r^{-3} \rangle$ integral $I_{3d4s} = \int_0^\infty R_{3d}(r) \frac{1}{r^3} R_{4s}(r) dr$ is very small (61.10^{-6}) when computed, for example, from the HF 3d and 4s orbitals of the term T. This follows Dembczynski's argument [7].

In Table 1, n' (resp. n") is the principal quantum number of the relevant empty (resp. closed) subshell.

4. Discussion.

There appears in Table 1 a qualitative agreement between the values derived by Dembczynski [7] from the seven experimental measurements, and the ab-initio evaluations. Only three significant discrepancies occur.

First, Dembczynski has assumed that the x_2 and x_3 parameters are equal. Indeed, he could not determine them separately, although they are among the largest in Table 1. But, actually, their formal expressions

only differ in that the radial integral $R^2(3d3d,n'd\ 3d)$ in x_2 is replaced in x_3 by $R^4(3d3d,n'd\ 3d)$ (see equations (3) and (4) in ref. [7]) . Now, it has been observed in a number of cases (see [16]) that the ratio R^4/R^2 of that type is remarkably constant, and close to 0.7 . This is again true for the x_3/x_2 ratio in Table 1.

Second, the x_7 and x_{11} parameters are both quite different in the last two columns of Table 1. However, it must be observed :

(i) that their sum x_7+x_{11} is equal to 0.204 and -0.045 in the ab-initio and experimental evaluations respectively, showing also a large discrepancy ;

(ii) that it is that sum alone, and not both parameters themselves, which can be derived directly from the experimental measurements, more precisely, from the difference between the Δ^{10} factors for the ^5F and ^3F terms, the only ones measured (see equations (21) and (22) in ref. [7]) ;

(iii) that, due to the correspondence between holes and particles, the numerical difference between the coefficients of x_7 (excitations from 4s to empty shells) and x_{11} (excitation from closed shells to 4s) in the Δ^{10} factor of any RS term of $3d^N4s$ (for a given value of N) is the same ; this property is already apparent in Table 6 of ref. [3] , and shows that these parameters definitely cannot be derived separately from measurements inside $3d^7 4s$.

For determining x_7 , Dembczynski used a formal relation between the spin polarisations by the $3d^6$ and $3d^7$ subshells, which is valid to the second order of perturbation in the central-field scheme (eq. (43)

in ref. [7]). Now, first, it is quite unlikely that the central fields adequate for $3d^6 4s^2$ and $3d^7 4s$ resemble enough, and, second, the spin-core polarisation in $3d^6 4s^2$ results from a near cancellation between the four s^2-subshell contributions [17]. We used the following alternative way for evaluating x_7. A two-configuration MCHF calculation was run, with the $(3d^7\ ^4F,4s)^3F$ and $(3d^7\ ^4F,5s)^3F$ terms, and frozen radial orbitals 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, as obtained previously in a HF calculation for the center of gravity of the $(3d^7\ ^4F,4s)$ sub-configuration. Only the 5s virtual orbital was optimized. Of course, due to Brillouin's theorem [18], it would not have converged to anything if the 4s orbital had also been free. Then formula (8) of ref. [7] was applied, with n'''s $\equiv$ 5s, giving the value 0.209 in Table 1.

Another quicker way for computing x_7 can be proposed. Freezing the orbitals in the same way as above, one can compute two monoconfigurational HF states, with the $(3d^7\ ^4F,4s)^5F$ and ^3F formal energies respectively. The obtained $|\Psi_{4s}(0)|^2$ values are such that $x_7 = 0.295$. But it is felt that this value contains larger higher-order contributions than the previous one.

For what concerns the x_{11} value, it is simply the sum of three quantities (see equation (12) in ref. [7]), depending only on occupied subshells. Among these quantities, that for 2s largely predominates, which means that the small value obtained for x_{11} is certain, because it does not result from a near-cancellation.

The puzzling discrepancy actually concerns the sum $x_7 + x_{11}$, which is directly derived from experiment. We have searched in vain in several

directions for solving that difficulty : possibility that the (large) spin-core polarization effect by the 3d electrons be appreciably different for the ^5F and ^3F terms of interest, far-configuration-mixing effects on the off-diagonal hfs parameters between ^5F and ^3F, or between configurations [19].

5. Conclusion.

The ab-initio MCHF evaluations essentially agree with the parameter values derived from experiment by Dembczynski [7]. Among the two discrepancies which are noteworthy, one concerns the x_{11} parameter and is linked with the fact that it is not possible to derive the parameters x_7 and x_{11} from measurements in the $3d^7 4s$ configuration only.

The other discrepancy, which deals with the value of $x_7 + x_{11}$, is also apparent in the fact that the value of the ratio $\beta^{10}_{^5F,^3F}(4s) = a^{10}_{^5F}(4s) / a^{10}_{^3F}(4s)$ is equal to 0.944 in the abstract of ref. [7] and to about $1 + 8\,(x_7 + x_{11})/5 \simeq 1.3$ in the ab-initio evaluation, using equations (21) and (22) of ref. [7] and the values in our Table 1. Actually, in $\ell^N s$ configurations, the large decrease of $|\Psi_s(0)|^2$ from the $S' = S + 1/2$ to the $S' = S - 1/2$ term built on the same (S,L) Hund term of ℓ^N is a well-known phenomenon (e.g., see [20]). We have found no explanation for the present discrepancy.

One of us (A.L.A.F.) is grateful to the CNPq (Brasil) for the allowance of a grant.

References.

[1] Trees, R. E., Phys. Rev. 85 (1952) 382.

[2] Shadmi, Y., Oreg, J. and Stein, J., J. Opt. Soc. Am. 58 (1968) 909.

[3] Bauche-Arnoult, C., J. Physique 34 (1973) 301.

[4] Bauche-Arnoult, C., Proc. Roy. Soc. A 322 (1971) 361.

[5] Judd, B. R., in La Structure Hyperfine des Atomes et des Molécules, Editions du CNRS (Paris, 1967).

[6] Judd, B. R., Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw Hill (New York, 1963), p. 85.

[7] Dembczynski, J., J. Physique 41 (1980) 109.

[8] Dembczynski, J., Ertmer, W., Johann, U., and Stinner, P., Z. Phys. A 294 (1980) 313.

[9] Dembczynski, J., Physica C 100 (1980) 105.

[10] Bauche-Arnoult, C., and Labarthe, J.-J., J. Physique 36 (1975) L285.

[11] Löwdin, P. O., and Shull, H., Phys. Rev. 101 (1956) 1730.

[12] Labarthe, J.-J., Comput. Phys. Commun. 16 (1979) 285.

[13] Labarthe, J.-J., Comput. Phys. Commun. 16 (1979) 301.

[14] Labarthe, J.-J., Comput. Phys. Commun. 16 (1979) 311.

[15] Froese Fischer, C., Comput. Phys. Commun. 14 (1978) 145.

[16] Bauche, J., Wyart, J.-F., Ben Ahmed, Z., and Guidara, K., Z. Phys. A 304 (1982) 285.

[17] Fonseca, A. L. A., and Bauche, J., to be published.

[18] Froese Fischer, C., The Hartree-Fock Method for Atoms, Wiley and Sons (New York, 1977), p. 104.

[19] Johann, U., Dembczynski, J., and Ertmer, W., Z. Phys. A 303 (1981) 7.

[20] Aufmuth, P., Clieves, H.-P., Heilig, K., Steudel, A, Wendlandt, D., and Bauche, J., Z. Phys. A 285 (1978) 357.

parameter	excitation	type of calculation	ab initio value	experimental value [7]
x_1	$3d \rightarrow n's$	MCHF	-63.10^{-6}	~0
x_2	$3d \rightarrow n'd$	MCHF	0.134	0.08
x_3	"	"	0.088	0.08
x_4	"	"	-0.031	-0.062
x_5	$3d \rightarrow n'g$	MCHF	0.030	~0
x_6	"	"	-0.013	~0
x_7	$4s \rightarrow n's$	MCHF	0.209	0.068
x_8	$4s \rightarrow n'd$	MCHF	63.10^{-5}	~0
x_9	"	"	17.10^{-4}	~0
x_{10}	$n''s \rightarrow 3d$	HF	-0.025	?
x_{11}	$n''s \rightarrow 4s$	HF	-55.10^{-4}	-0.113
x_{12}	$3s \rightarrow 4s$	HF	~0	~0
x_{13}	$4s \rightarrow 3d$	HF	~0	~0

Table 1

Ab-initio and experimental values of the x_i two-body hyperfine parameters (in atomic units).

ANNEXE III

Z. Phys. A - Atoms und Nuclei 314, ● - ● (1983)

Special Request
In case your department does not subscribe to the journal:
Please provide us with the name and address of your library, so that we can inform your librarian about this journal

Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei
© Springer-Verlag 1983

Crossed-Second-Order Specific-Mass Isotope Shift in the Nickel Atom

A.L.A. Fonseca and J. Bauche
Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, ORSAY, France

Received July 15, 1983

The crossed-second-order corrections to the specific mass shifts of the lowest terms of the two lowest configurations of the Nickel atom are evaluated ab initio in the Multiconfigurational Hartree-Fock scheme. The excitations towards the nf($\ell=3$) empty subshells play the major role. If the contributions obtained are added to the Hartree-Fock values, the discrepancy between experiment and theory for the $3d^8 4s^2 - 3d^9 4s$ (virtual) transition is only reduced by one third. As concerns the differences between the specific shifts of the five Russell-Saunders terms of $3d^8 4d^2$, the crossed-second-order contributions are predicted to be practically as large as the Hartree-Fock values, which makes the total definitely measurable.

1. Introduction

In atomic spectra, the isotope-shift phenomenon is due, partly to the finite mass of the nucleus, and partly to its finite volume. The former part itself consists of the normal (Bohr) mass term, a simple reduced-mass effect, and of the specific-mass term, a bielectronic effect. The normal mass shift is easy to compute when the non-relativistic approximation is sufficient. But the ab-initio calculation of the specific mass shifts (SMS) remains a challange to the theoretician, even if a moderate level of accuracy is required, because of the importance of correlation effects [1].

Until now, the Hartree-Fock method has yielded most of the desired ab-initio SMS values, after the first attempt by Nicklas and Treanor [2]. For more accurate evaluations, three types of methods have been used.

(i) Many two-electron configurations in the isoelectronic sequence of helium have been calculated by Pekeris and his coworkers [3] to a very high degree of accuracy.

(ii) The Multiconfigurational-Hartree-Fock method [4, 5] has been used by Labarthe [6] for evaluating crossed-second-order (CSO) contributions of the Coulomb-repulsion operator $G = \sum_{i>j} e^2/r_{ij}$ and of the SMS operator $\Sigma = \sum_{i>j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j/M$ in helium and magnesium; this author has concluded that in these cases the CSO approximation is definitely not sufficient.

(iii) Very recently, Mårtensson and Salomonsson [7] have applied successfully the pair-equation method to the evaluation of several CSO contributions in sodium and potassium.

The present work is another application of the Multiconfigurational-Hartree-Fock method (MCHF), to a heavier atom, nickel ($Z=28$). This new attempt is an answer to the following question: can the MCHF method be applied in an economical way to yield significantly refined values of the SMS in medium-weight atoms? The poor results obtained by Labarthe [6] in light atoms may well not be decisive, in the same way as the Fermi contact term of the magnetic hyperfine structure is rather well computed through the Spin-Polarized Hartree-Fock method in medium-weight elements [8, 9] although it gives poor results in light elements Li [10], N [11], and O [12].

In the following, we first recall the principles of an MCHF calculation of the CSO effects on the specific mass shift. We give the numerical results which we have obtained for the (forbidden) $3d^8 4s^2\,{}^3F - 3d^9 4s\,{}^3D$ transition in nickel I, and we compare them with experiment. We then predict, as a by-

SC/kl

Ms. No. 1170 Author FONSECA Ms. 1-28 Pages 1-8

Springer-Verlag, Heidelberg / H. Stürtz AG, Würzburg
Provisorische Seitenzahlen / Provisional page numbers 1. Korr. (F) Date 4.10.83

product, the numerical dependence of the SMS on the Russell-Saunders (RS) term in $3d^8 4s^2$. Eventually, we discuss the approximations made and the gross features which can be distinguished in our results.

2. Principles

2.1. Matrix Elements of the Specific-Mass-Shift Operator

In the way Vinti [13], Stone [14] and Bauche [15] analyzed it, the specific-mass correction to the energy of an atomic state Ψ_0 can be written, to the first order of the SMS operator Σ (an excellent approximation), in the form

$$\langle \Sigma \rangle = -\frac{m}{M} k \quad \text{(in atomic units).}$$

In this expression, $\frac{m}{M}$ is the ratio of the electron mass to the nuclear mass, and the quantity k is, in the central-field scheme, a linear combination of squares and cross-products of the so-called Vinti integrals

$$J(n\,l, n'\,l-1) = \int_0^\infty R_{nl}(r)\left[\frac{dR_{n'l-1}(r)}{dr} - \frac{l-1}{r} R_{n'l-1}(r)\right] r^2\,dr$$

whose coefficients can be obtained in the following way: to each quantity of the form

$$q = u_x R^1(n\,l\,n'\,l', n''\,l-1\,n'''\,l'-1)$$

in the formal expression of the Coulomb-repulsion energy $\langle G \rangle_\alpha$ of any state α, there corresponds in the expansion of k for the same state the quantity

$$q' = -u_x(-1)^x J(n\,l, n''\,l-1)\,J(n'\,l', n'''\,l'-1). \qquad (1)$$

In q and q', u_x is a numerical coefficient, and $x=(l_a+l_b-l_c-l_d)/2$, if the q quantity originates in the matrix element between electronic pairs $l_a l_b$ and $l_c l_d$. For example, if the R^1 Slater integral in q happens to be a $G^1(p,d)$ integral, $x=0$ if q is a part of the energy of a $p\,d$ electron pair, and $x=1$ if q is a part of an off-diagonal element between p^2 and d^2 pairs.

This correspondence with the Slater integrals of rank 1 makes the formal expansion of k much shorter than that of the whole Coulomb-repulsion energy. For the two terms of interest here, the k expansions read, in monoconfigurational RS coupling:

$$k(3d^8 4s^2\,{}^3F) = 2\sum_{n=2}^{3}\sum_{n'=1}^{4} J^2(n\,p, n'\,s) + 16\sum_{n=2}^{3} J^2(3d, n\,p)/5 \qquad (2)$$

and

$$k(3d^9 4s\,{}^3D) = 2\sum_{n=2}^{3}\sum_{n'=1}^{3} J^2(n\,p, n'\,s) + \sum_{n=2}^{3}\left[J^2(n\,p, 4s) + 18J^2(3d, n\,p)/5\right]$$

2.2. Crossed-Second-Order Effects

The correction due to the crossed-second-order (CSO) of the Coulomb-repulsion and specific-shift operators is, in atomic units,

$$\delta k_{\mathrm{CSO}}(\Psi_0) = 2\sum_X (\Psi_0|G|X)(X|\sum_{i>j} \mathbf{p}_i\cdot\mathbf{p}_j|\Psi_0)/(E_0 - E_X) \qquad (3)$$

where the sum runs over all atomic states X different from Ψ_0, the monoconfigurational state of interest, and where E_0 and E_X are the zeroth-order total energies of the states.

Many states X contribute effectively to δk_{CSO}. First, many monoexcitations and biexcitations from Ψ_0 are relevant, provided the off-diagonal matrix elements of G between the lower ($3d^8 4s^2$ or $3d^9 4s$) and the excited configuration contain some R^1 (or G^1) Slater integrals. Second, each excited configuration gives rise to many suitable X states, corresponding to the various couplings between the open-shell electrons. The reduction of the number of states per excitation can be made by using Labarthe's angular code [16]. For a given excitation, the number of states is reduced to the number of different R^1 or G^1 Slater integrals occurring in the off-diagonal elements. In the case of $3d^9 4s$, this number is 1 for the $3d^2 \rightarrow 4p^2$ excitation, because of the $G^1(3d,4p)$ integral, and 2 for the $3p \rightarrow 4p$ excitation, because of $R^1(3p\,3d, 3d\,4p)$ and $R^1(3p4s, 4s4p)$. For the former excitation, for example, this derives from the possibility of coupling the whole bunch of the $3d^7 4p^2 4s$ states in such a way that only one among the off-diagonal elements with Ψ_0 contains $G^1(3d,4p)$.

The number of electronic excitations is, a priori, infinite. However, Löwdin and Shull [17] have shown that

(*i*) any series of monoelectronic excitations of the type $n\,l \rightarrow n'\,l'$, $\overline{n'+1}\,l'$, $\overline{n'+2}\,l'$, etc., can be reduced to just one excitation (which can be con-

ventionnally labelled $nl \rightarrow n'l'$ in a variational method),

(ii) any series of bielectronic excitations to $n'l'^2$, $n'l'\overline{n'+1}\,l'$, $\overline{n'+1}\,l'^2$, $n'l'\overline{n'+2}\,l'$, $\overline{n'+1}\,l'\overline{n'+2}\,l'$, etc., can be replaced by another one labelled $n'l'^2$, $\overline{n'+1}\,l'^2$, etc.

(iii) any series of bielectronic excitations to $n'l',''l''$ (with $l' \neq l''$) and to all the other configurations with larger n' and/or n'' can be replaced by $n'l', n''l', \overline{n'+1}\,l'\overline{n''+1}\,l''$, etc.

In an approximate treatment, the number of the excitations to deal with must be further decreased, for the sake of simplicity. First, the replacing infinite series defined in *(ii)* and *(iii)* above can be limited to very few excitations, e.g., one or two, when it is estimated or shown that the higher ones bring negligible contributions. Second, the set of occupied subshells from which to excite electrons can be limited to the external ones, when it is estimated or shown that their interaction with the core subshells does not change appreciably from one lower state to the other.

The main computer codes which we use are those of Labarthe [16, 18] for the reduction of the number of X states (see above) and the preliminary evaluation of the excited orbitals, and Fischer's MCHF numerical code [5] for the exact determination of these orbitals. Therefore, our procedure is altogether identical with that of Labarthe [6].

3. Numerical Results for $3d^8 4s^2\,{}^3F - 3d^9 4s\,{}^3D$

3.1. Angular Results

The only *monoexcitations* which bring a CSO contribution to the SMS of the $3d^8 4s^2\,{}^3F$ and $3d^9 4s\,{}^3D$ Russell-Saunders terms of Ni I are

$$2p \quad \text{or} \quad 3p \rightarrow n'p \quad \text{or} \quad n'f$$

where n' is the conventional notation for the principal quantum number of an empty subshell (also called, in the variational method, a virtual orbital).

The types of *biexcitations* which contribute to the CSO are much more numerous. The electrons can be excited from 4 types of closed or open subshells, namely, $n''s$, $n''p$, $3d$, $4s$ (n'' being the conventional notation for the principal quantum number of a closed subshell), to 6 types of open or empty subshells, namely, $3d$, $4s$, $n's$, $n'p$, $n'd$, $n'f$.

In the limited scope of the present work, it has been chosen to take into account only the excitations from the three outermost occupied subshells, namely $3p$, $3d$ and $4s$. The relevant excitations can be classified into three groups, according to the complexity of the effective operator

$$\mathrm{Op} = 2\sum_X G|X)(X|\sum_{i>j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j/(E_0 - E_x) \tag{4}$$

whose expectation value for the Ψ_0 state is the relevant CSO specific-shift contribution written in Eq. (2). Indeed, for the corresponding excitations, the operator $0p$ can be a zero-, one- or two-body operator, as is found immediately by use of the second-quantization formalism of Judd [19]. More precisely, the monoexcitations all correspond to a two-body operator, and each biexcitation falls into one among three groups in the way displayed in Table 1, depending upon the types of subshells from which and to which the excitation occurs.

This classification is useful because, *formally* the expectation values of zero-, one- and two-body operators for various *RS*-terms in various configurations are respectively configuration- and term-independent, configuration-dependent and term-independent, and configuration- and term-dependent.

Apart from the example of $3p^2 \rightarrow 4d^2$ (Table 3), the excitations which correspond to zero-body operators are not considered any further below, because formally identical expressions are not expected to yield numerical values which would differ appreciably in neighbouring configurations. As for those which correspond to two-body operators, they are considered again, in Sect. 4, for predicting the term dependence of the SMS in the $3d^8 4s^2$ configuration.

According to Eq. (3), the quantity $\delta k_{\mathrm{CSO}}(\Psi_0)$ is equal to twice the sum of products of the amplitudes a of the excited states by the off-diagonal elements of $\sum_{i>j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j$, with

$$a = \sum_X (\Psi_0|G|X)/(E_0 - E_X).$$

Each off-diagonal element in question is the product of an angular coefficient by two Vinti integrals. The angular coefficients are obtained through the use of

Table 1. Classes of effective operators for the CSO corrections to the specific shifts in $3d^8 4s^2$ and $3d^9 4s$. The input numbers are the numbers of electrons in the relevant CSO effective operators

from \ to	empty subshell(s)	empty and open subshell(s)	open subshell(s)
closed subshell(s)	0	1	2
closed and open subshell(s)	1	2	–
open subshell(s)	2[a]	–	–

[a] to be changed into 1 if both excitations are from the same *almost-closed* subshell

Labarthe's code [16]. For example, the off-diagonal element of $\sum_{i>j} \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j$ for the $3p\,3d \rightarrow 4d\,4f$ excitation in $3d^9\,4s\,^3D$ is equal to 2.6333 $J(4d,3p)$. $J(4f,3d)$, where $4d$ and $4f$ are the relevant virtual orbitals, with principal quantum numbers conventionally equal to the smallest "non-occupied" value.

3.2. Largest MCHF Contributions

Even if the set of excitations is limited to those from the $3p$, $3d$ and $4s$ subshells which correspond to one- and two-body effective operators (see Sect. 3.1), there still remains a lot of possibilities. However, after some of these remaining excitations were calculated, it appeared that the contributions linked with the nf excited orbitals are numerically predominant. For that reason, the numerical results in Table 2 only concern the monoexcitation $3p \rightarrow 4f$ and the biexcitations involving at least one $4f$ orbital. The lines of Table 2 contain, for each excitation, the name of the R^1 off-diagonal Slater integral which corresponds to the relevant product of Vinti integrals (see Sect. 2.1), the amplitude a of the MCHF excited state and the contribution to the quantity k (for both terms of interest), and the resulting contribution to $k(^3F-{}^3D) \equiv k(3d^9\,4s\,^3D) - k(3d^8\,4s^2\,^3F)$. The excitations $3p \rightarrow 4f$ and $3d^2 \rightarrow 4f^2$ yield by far the predominant contributions.

3.3. Other MCHF Contributions

A number of other excitations have been calculated. The corresponding contributions are given in Table 3. For a more complete account of the results, Table 4 contains the numerical values of most of the Vinti integrals of each type encountered in the $3d^9\,4s$ calculations. For each of these values (except for the closed and open subshells, which were kept fixed during the MCHF processes), the excitation where it has been found is indicated. It can be added that these values are only slightly different for the analogous excitations encountered in the $3d^8\,4s^2$ calculations.

The following conclusions are inferred from Tables 2 through 4.

(i) The CSO effects are small, or very small, when no $4f$ virtual orbital is involved. For that reason, the following excitations have not been computed: $3p^2 \rightarrow 5s^2$, $4s\,5s$, $4s\,4d$, $3d\,5s$, $4d\,5s$; $3p\,3d \rightarrow 4s\,4p$, $4p\,5s$, $4p\,4d$; $3p\,4s \rightarrow 4p\,5s$, $3d\,4p$, $4p\,4d$; $3d\,4s \rightarrow 4p^2$.

(ii) For the biexcitations $3d^2 \rightarrow n'f^2$ and $4s^2 \rightarrow n'p^2$, the second member of the series defined in *(ii)* of Sect. 2.2 brings in only a very small contribution. Both cases are typical, the former because it brings in $k_{CSO}(^3F-{}^3D)$ the largest effect among all, and the latter because the amplitude of the excited $3d^8\,4p^2\,^3F$ term is very large (-0.25).

Table 3. CSO contributions of other types (in a.u.)

Excitation	$3d^8\,4s^2\,^3F$	$3d^9\,4s\,^3D$	Contribution to $k_{CSO}(^3F-{}^3D)$
$3p \rightarrow 4p$	0.0175	0.0011	−0.0164
$3p^2 \rightarrow 4d^2$	−0.00008	−0.00002	0.0001
$3p^2 \rightarrow 3d\,4d$	−0.0663	−0.0397	0.0266
$3d^2 \rightarrow 4p^2$	−0.0564	−0.0605	−0.0041
$4s^2 \rightarrow 4p^2$	−0.0545	-	0.0545
$2p \rightarrow 4f$	−0.2507	−0.1112	0.1395
$3d^2 \rightarrow 4f^2, 5f^2$	−4.9983	−5.8330	−0.8347
$4s^2 \rightarrow 4p^2, 5p^2$	−0.0554	-	0.0554
$3d^2 \rightarrow 4f^{2a}$	−4.7997	−5.5685	−0.7688
$4s^2 \rightarrow 4p^{2a}$	−0.0546	-	0.0546

Table 2. CSO corrections arising from the $3p$, $3d$ and $4s$ excitations and involving a $4f$ virtual orbital (in a.u.)

Excitation	R^1 integral	$3d^8\,4s^2\,^3F$		$3d^9\,4s\,^3D$		
		Amplitude	Contribution to $k_{CSO}(^3F)$	Amplitude	Contribution to $k_{CSO}(^3D)$	Contribution to $k_{CSO}(^3F-{}^3D)$
$3p \rightarrow 4f$	$(3p\,3d, 3d\,4f)$	−0.0753	−1.2992	0.0533	−0.6402	0.6590
$3p\,3d \rightarrow 4s\,4f$	$(3p\,3d, 4s\,4f)$	–	–	0.0048	0.0100	0.0100
$3p\,3d \rightarrow 4d\,4f$	$(3p\,3d, 4d\,4f)$	−0.0466	−0.9748	−0.0548	−1.1304	−0.1556
$3d^2 \rightarrow 4p\,4f$	$(3d\,3d, 4p\,4f)$	−0.0317	−0.0575	−0.0490	−0.1464	−0.0889
$3d^2 \rightarrow 4f^2$	$(3d\,3d, 4f\,4f)$	−0.0817	−4.8541	−0.0930	−5.6411	−0.7870
$3d\,4s \rightarrow 4p\,4f$	$(3d\,4s, 4f\,4p)$	0.0906	−0.2131	0.0777	−0.1153	0.0978
					Total:	−0.2811

[a] With allowance for the relaxation of the atomic core

Table 4. Values of Vinti integrals needed for the CSO corrections to $3d^9\,4s\,^3D$ (in a.u.) The integral reads $J(nl,n'l')$ or $J(n'l',nl)$. The relevant excitations are indicated between brackets

nl / $n'l'$	$3d$	$4s$	$4d$
$3p$	1.83	0.41	$(3p^2 \rightarrow 3d\,4d) -0.60$ $(3p\,3d \rightarrow 4d\,4f) -1.01$
4p	$(3p \rightarrow 4p)$ −0.04 $(3d^2 \rightarrow 4p^2)$ 0.55 $(3d^2 \rightarrow 4p\,4f)$ 0.62 $(3d\,4s \rightarrow 4p\,4f)$ 0.36	$(3p \rightarrow 4p)$ −0.42 $(3d\,4s \rightarrow 4p\,4f)$ 0.24	
4f	$(3p \rightarrow 4f)$ −3.68 $(3p\,3d \rightarrow 4s\,4f)$ −1.83 $(3p\,3d \rightarrow 4d\,4f)$ −3.88 $(3d^2 \rightarrow 4p\,4f)$ 1.14 $(3d^2 \rightarrow 4f)$ −3.74 $(3d\,4s \rightarrow 4p\,4f)$ −2.27		

(iii) The excitations from the $2p$ subshell contribute much less to $k_{\mathrm{CSO}}(^3F - {}^3D)$ than the analogous ones from the $3p$ subshell.

(iv) The relaxation of the core caused by the mixing with the excited states is negligible. This is shown for the two typical cases $3d^2 \rightarrow 4f^2$ and $4s^2 \rightarrow 4p^2$ (see *(ii)* above).

Other types of excitations are absent from Tables 2 and 3, like $3p^2 \rightarrow 3d^2$, $3p^2 \rightarrow 3d\,4s$, $2p\,3p \rightarrow 3d^2$ and $3p\,3d \rightarrow 4f\,5s$. The first three of these do not generate excited terms with adequate values of S and L, and the fourth one is suspected to give a very small contribution to δk_{CSO}, in analogy with that of $3p\,3d \rightarrow 4s\,4f$ (see Table 2).

4. Term Dependence of the Specific Mass Shift

The CSO calculations just presented also open the way, as a by-product, to numerical predictions for the term dependence of the specific mass shift (SMS) in the $3d^8\,4s^2$ configuration.

First, it must be recalled that the first-order formal expansion of the SMS quantity k, for all five RS terms of $3d^8\,4s^2$, is that given for ^3F in Eq. (2). Second, it is known that the monoconfigurational Hartree-Fock method yields for all the terms slightly different radial orbitals, leading to slightly different numerical SMS values, and that these differences can be viewed upon as third and higher-order effects [7]. Third, we must take into account the CSO contributions of the excitations which correspond to two-body effective operators (see Sect. 3.1). For the present purpose, these CSO contributions can be described in terms of *isotope-shift CSO parameters*.

4.1. Isotope-Shift CSO-Parameters

Following Eq. (2), the CSO contribution to the SMS of the Russell-Saunders term S, L of a given electronic configuration C can be expanded as a sum of products of angular numerical coefficients α_i by isotope-shift CSO parameters P_i:

$$k_{\mathrm{CSO}}(C, SL) = \sum_i \alpha_i P_i \tag{5}$$

In the MCHF scheme, P_i (for the excitation i) can be written

$$P_i = R_i J_{i1} J_{i2} / (E_i - E_0) \tag{6}$$

where R_i is an off-diagonal Slater integral, J_{i1} and J_{i2} two Vinti integrals, and E_0 and E_i the zeroth-order energies of the relevant ground and excited configurations respectively. In this notation, it is assumed that the members of the infinite series defined in *(ii)* and *(iii)* of Sect. 2.2 are considered as different excitations.

Twenty-seven parameters are necessary for describing the term dependence of all the CSO effects in the $3d^8\,4s^2$ configuration. The corresponding excitations are listed in Table 5, together with the R_i integrals, the product of Vinti integrals being straightforward to write for each excitation. For the $n''p \rightarrow 4p$ excitations, the R^0 $(n''p\,3d, 4p\,3d)$ integral is omitted, because its off-diagonal coefficient is term-independent.

The α_i-angular coefficients in Eq. (5) are obtained by using Labarthe's code [16]. One may think that the P_i parameters have already been evaluated for deriving the difference between the SMS of $3d^8\,4s^2\,^3F$ and $3d^9\,4s\,^3D$ in Sect. 3, except those for the $2p \rightarrow 4p$

excitation, which have been neglected in view of the very small contributions of the $3p \rightarrow 4p$ excitation. Actually, this is not exactly true because, for calculating only the ^3F term in $3d^8 4s^2$, it was not necessary to split the off-diagonal element $(\Psi_0|G|X)$ of any given excitation in its various Slater integrals. If these Slater integrals must now be considered separately, one MCHF calculation must be done for each, using that integral as the off-diagonal energy matrix element when a virtual orbital is needed. Fortunately, it happens in general that the virtual orbital $n'l$ relevant to the off-diagonal integral $R^k(n_1 l_1 n_2 l_2, n_3 l_3 n' l)$ is practically independent of the value of k. The same k-independence can be used in the case of biexcitations, provided that direct- and exchange-type integrals are considered separately. This property has been observed in many of the present calculations. It reduces from 21 to 10 the number of the virtual orbitals necessary for evaluating the CSO contributions of the excitations listed in Table 5.

Table 5. All off-diagonal Slater integrals needed for the evaluation of the term dependence in the $3d^8 4s^2$ configuration (with $n''=2$ or 3)

Excitation	Off-diagonal Slater integrals
$n''p \rightarrow 4p$	$R^{1,3}(n''p3d, 3d4p)$, $R^3(n''p4d, 4p3d)$
$n''p \rightarrow 4f$	$R^{1,3}(n''p3d, 3d4f)$, $R^{2,4}(n''p3d, 4f3d)$
$n''p^2 \rightarrow 3d^2$	$G^{1,3}(n''p, 3d)$
$2p3p \rightarrow 3d^2$	$R^{1,3}(2p3p, 3d3d)$
$3d^2 \rightarrow 4p^2$	$G^{1,3}(3d, 4p)$
$3d^2 \rightarrow 4p4f$	$R^{1,3}(3d3d, 4p4f)$
$3d^2 \rightarrow 4f^2$	$G^{1,3,5}(3d, 4f)$

Table 6. Term dependence of the specific-mass shift in $3d^8 4s^2$. For each term, the contributions of the various excitations to the Vinti quantity k are listed, and their sum Δk. Then the Hartree-Fock value of k given, and its sum with Δk. In the last line the specific-mass shift in mK ($1\,\text{mK} = 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$) is deduced for the isotropic pair $^{58}\text{Ni} - ^{60}\text{Ni}$, referred to the ^3F value (all other numbers in a.u.)

	^3F	^3P	^1G	^1D	^1S
$3p \rightarrow 4p$	0.0175	0.0126	0.0020	0.0114	−0.0031
$2p \rightarrow 4f$	−0.2506	−0.1989	−0.2578	−0.2177	−0.1384
$3p \rightarrow 4f$	−1.3104	−1.0448	−1.3454	−1.1339	−0.6901
$2p^2 \rightarrow 3d^2$	0	−0.0121	0	−0.0082	−0.0290
$2p3p \rightarrow 3d^2$	0	−0.0253	0	−0.0156	−0.0528
$3p^2 \rightarrow 3d^2$	0	−0.1205	0	−0.0843	−0.3010
$3d^2 \rightarrow 4p^2$	−0.0566	−0.0622	−0.0484	−0.0617	−0.792
$3d^2 \rightarrow 4p4f$	−0.0496	−0.0563	−0.0630	−0.0574	−0.0563
$3d^2 \rightarrow 4f^2$	−4.9033	−5.1457	−4.9134	−5.0787	−5.4508
Δk(total)	−6.5530	−6.6532	−6.6260	−6.6461	−6.8007
Hartree-Fock	359.5903	359.5032	359.4795	359.5193	359.3210
k(total)	353.0373	352.8500	352.8535	352.8732	352.5202
total shift	0	−12	−12	−11	−33

The final results are given in Table 6, which contains the CSO contributions to k for all the terms of the $3d^8 4s^2$ configuration and all the excitations in the same order as in Table 5 (except those for $2p \rightarrow 4p$, which have been neglected as in Tables 2 and 3).

4.2. Higher-Order Contributions

If the monoconfigurational Hartree-Fock (HF) method is applied to two different terms of the $3d^8 4s^2$ configuration, slightly different radial orbitals are obtained. Thus, although the formal expansions of the SMS are identical for both terms, their HF values are slightly different. Such differences can be ascribed to third- and higher-order effects [7].

The HF evaluations of Vinti's k quantity are given in Table 6, for all the terms of $3d^8 4s^2$, in the line denoted Hartree-Fock (third from bottom).

4.3. Specific-Mass Shifts of the Russell-Saunders Terms of $3d^8 4s^2$

When the CSO and higher-order contributions are added, the total specific-mass shifts are obtained. They are given in the last two lines of Table 6, first in total value and atomic units, and second in relative value referred to the ^3F result and in mK ($1\,\text{mK} = 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$) for the isotopic pair $^{58}\text{Ni} - ^{60}\text{Ni}$.

It can now be asked whether these predictions in pure Russell-Saunders coupling are relevant to the physical situation, i.e., what are the effects of close-configuration mixing and intermediate coupling. A subsequent study of the three-configuration group $(3d+4s)^{10}$ was achieved (see the Appendix), which showed negligible deviations from Russell-Saunders coupling in pure configurations for the levels with $J \neq 2$. For the five $J=2$ levels, the percentage compositions are listed in the Appendix. It is clear from the values in the bottom line of Table 6 that the mixing between the $^3P_2$ and $^1D_2$ levels brings in negligible changes to the predictions given in that Table.

5. Discussion

5.1. The $3d^8 4s^2 - 3d^9 4s$ Transition

For the $3d^8 4s^2\,^3F - 3d^9 4s\,^3D$ (forbidden) transition:

(i) the HF value of k is equal to 1.2699 a.u.

(ii) the CSO contributions which involve a $4f$ vir-

tual orbital (Table 2) amount to a total of −0.2811 a.u.

(iii) the other CSO contributions which have been computed (Table 3, first six lines), plus the corrections due to second biexcitations of two types and to relaxation of the $3d$ subshell (Table 3, last four lines) amount to a total of 0.1881 a.u.

Thus, the HF value is corrected to 1.1769 a.u., a value to be compared with 0.97, which is the experimental value obtained by Bauche and Crubellier [20] after an approximate subtraction of the field-shift contribution. Therefore, the CSO effects only sum up to about one third of the discrepancy between the Hartree-Fock and experimental values.

The largest contributions come, by far, from the $3p \rightarrow 4f$ and $3d^2 \rightarrow 4f^2$ excitations, and they nearly cancel.

Large cancellations were also observed and interpreted by Mårtensson and Salomonsson in their accurate pair-equation results on d and f states of Lithium [7], but we could not transfer their argument to the present physical case.

It is also noteworthy that almost all contributions to $k_{CSO}(^3F)$ and $k_{CSO}(^3D)$, in Tables 2 and 3, are negative. In the computation, this derives from the fact that, for almost each excitation

(i) the R^1 (or G^1) Slater integral brings the predominant contribution to the off-diagonal energy matrix element, and is positive;

(ii) the phase factor $(-1)^x$ in (1) is negative.

For the same resons, the k factor is negative for the ground level of Helium [21], where the first-order value is zero and the $1s^2 \rightarrow 2p^2$ excitation certainly brings in the predominant CSO contribution.

However, this does not allow to predict easily for which of the two terms, ^3F or ^3D, the total CSO decrement is the larger.

For the term dependence of the specific-mass shift in the $3d^8 4s^2$ configuration, the lowest lines of Table 6 contain the values of k and of the specific-mass shifts, in mK ($1\,\text{mK} = 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$), for the isotopic pair $^{58}\text{Ni} - ^{60}\text{Ni}$. Only the ^3F term has been measured yet, but the present theoretical results show that the ^3P, ^1G and ^1D terms have appreciably smaller shifts, and the ^1S term (experimentally unknown) a much smaller one. The CSO major contributions to the shift differences between the terms are due to the excitations $3d^2 \rightarrow 4f^2$, $3p^2 \rightarrow 3d^2$ and $3p \rightarrow 4f$. Each CSO total is almost equal to the Hartree-Fock contribution to the relevant difference.

In conclusion, we have found that the crossed-second-order corrections to the specific isotope shifts of the low even Russell-Saunders terms of the Nickel I spectrum are large. A cancellation appears in their contribution to the shift difference between the configurations $3d^8 4s^2$ and $3d^9 4s$, so that the agreement between the experimental and theoretical values is only partially improved. Higher-order corrections, other than those present in the Hartree-Fock result, are needed. As concerns the mass shifts of the five Russell-Saunders terms of $3d^8 4s^2$, their predicted values are significantly different, which may induce the experimentalists to make further measurements.

We thank J.-F. Wyart for help in the phenomenological study of the wavefunctions of $3d^8 4s^2$, $3d^9 4s$ and $3d^{10}$. One of us (A.L.A.F.) is grateful to the CNPq (Brasil) for the allowance of a grant.

Appendix

Phenomenological Study of the Angular Wavefunctions in $3d^8 4s^2$

The three even configurations $(3d+4s)^{10}$, i.e., $3d^8 4s^2$, $3d^9 4s$ and $3d^{10}$, contain 14 levels belonging to 8 Russell-Saunders terms. The $^1S_0$ level of the $3d^8 4s^2$ configuration is not known experimentally. Seven electrostatic parameters are absolutely necessary, even if $R^2(3d4s, 4s3d)$ is given the same value inside $ed^9 4s$ and between $3d^8 4s^2$ and $3d^{10}$. But the off-diagonal $R^2(3d3d, 3d4s)$ parameter ($=35H$ in Racah's notation [22] is known to be small. Consequently, it must be kept fixed in the optimisation process. Its value has first been optimised in a pre-

Table 7. Values of the energy parameters and of the standard deviations in the phenomenological study of $3d^8 4s^2 + 3d^9 4s + 3d^{10}$. S^*, G^* and ζ^* are for $3d^9 4s$, S^{**} for $3d^{10}$. A, A^* and A^{**} being the additive constants for the respective configurations, $S^* = A^* - A$ and $S^{**} = A^{**} - A$. Other notations are like in [23], and all numbers are in cm^{-1}

Parameter	Value	Standard deviation
A	6222	16
S^*	−6812	27
S^{**}	6308	38
B	646	4
C	2695	29
$G = G^*$	1190	23
H	−37	
α	32	
β	−400	
T	−5	
ζ	−656	12
ζ^*	−602	18

Table 8. Compositions of the $J=2$ levels of $3d^8\,4s^2$ and $3d^9\,4s$ in configuration mixing and intermediate coupling. The levels in square brackets are the physical ones. The numbers are the weights (squares of the amplitudes), except for the signs, which are those of the amplitudes

	$3d^9\,4s$		$3d^8\,4s^2$		
	$^3D_2$	$^1D_2$	$^3F_2$	$^1D_2$	$^3P_2$
$3d^9\,4s$ $[^3D_2]$	90.65	9.33	−0.01	0.01	0.00
$[^1D_2]$	9.32	−90.44	−0.11	−0.13	0.00
$3d^8\,4s^2$ $[^3F_2]$	−0.03	0.07	−99.14	0.76	0.00
$[^1D_2]$	0.00	−0.13	0.58	71.41	27.88
$[^3P_2]$	0.00	0.03	−0.16	−27.69	72.11

liminary study of the $(3d+4s)^9$ group in the neighbouring spectrum of Cobalt I, then modified for Nickel I by proportionality to its Hartree-Fock value. Second-order parameters α, β and T [23] are also known from neighbouring spectra [24]; their contributions to the level energies are small.

As a result of the optimisation process, the energies of the 13 levels are interpreted with an r.m.s. error of $33\,cm^{-1}$, for 8 free parameters whose values are listed in Table 7, together with 4 fixed parameters. This r.m.s. error is only 1.5‰ of the energy range of the interpreted levels.

For the levels with $J\neq 2$, there appear practically no configuration mixing and no intermediate coupling, to the 1% accuracy. For $J=2$, the configuration mixing is also negligible but not the intermediate coupling. The relevant weights in the mixed levels are listed in Table 8, together with the signs of the corresponding amplitudes.

References

1. Kuhn, H.G.: Atomic spectra. London: Longmans 1969
2. Nicklas, J.P., Treanor, C.E.: Phys. Rev. **110**, 370 (1958)
3. Pekeris, C.L.: Phys. Rev. **127**, 509 (1962)
4. Hartree, D.R., Hartree, W., Swirles, B.: Philos. Trans. E. Soc. A **238**, 229 (1939)
5. Fischer, C.F.: Comput. Phys. Commun. **14**, 145 (1978)
6. Labarthe, J.J.: Proc. Phys. Soc. London **6**, 1761 (1973)
7. Mårtensson, A.M., Salomonsson, S.: J. Phys. B.: At. Mol. Phys. **15**, 2115 (1982)
8. Freeman, A.J., Bagus, P., Watson, R.E.: In: La structure hyperfine des atomes et des molécules. Moser, C., Lefebvre, R. (eds.). Paris: Ed. du C.N.R.S. 1967
9. Wendlandt, D., Bauche, J., Luc, P.: J. Phys. B: At. Mol. Phys. **10**, 1989 (1977)
10. Kelly, H.P., Ron, A.: Phys. Rev. A **2**, 1261 (1970)
11. Nesbet, R.K.: In: La structure hyperfine des atomes et des molécules. Moser, C., Lefebvre, R. (eds.). Paris: Ed. du C.N.R.S. 1967
12. Kelly, H.P.: Phys. Rev. **173**, 142 (1968)
13. Vinti, J.P.: Phys. Rev. **56**, 1120 (1939)
14. Stone, A.P.: Proc. Phys. Soc. London **74**, 424 (1959)
15. Bauche, J.: C.R. Acad. Sci. Paris **263**, 685 (1966)
16. Labarthe, J.J.: Comput. Phys. Commun. **16**, 301 (1979)
17. Löwdin, P.O., Shull, H.: Phys. Rev. **101**, 1730 (1956)
18. Labarthe, J.J.: Comput. Phys. Commun. **16**, 311 (1979)
19. Judd, B.R.: Second quantization and atomic spectroscopy. Baltimore: Johns Hopkins 1967
20. Bauche, J., Crubellier, A.: J. Phys. (Paris) **31**, 429 (1970)
21. Fred, M., Tomkins, F.S., Brody, J.K., Hamermesh, M.: Phys. Rev. **82**, 406 (1951)
22. Racah, G.: Phys. Rev. **63**, 367 (1943)
23. Shadmi, Y., Oreg, J., Stein, J.: J. Opt. Soc. Am. **58**, 909 (1968)
24. Wyart, J.F.: Private communication

A.L.A. Fonseca
J. Bauche
Laboratoire Aimé Cotton
CNRS II
Batiment 505
F-91405 Orsay Cedex
France

A N N E X E I V

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL ISOTOPE SHIFTS OF STRONTIUM LEVELS SUBJECT TO VERY STRONG CONFIGURATION MIXING

A. ASPECT*, J. BAUCHE°, A. L.A. FONSECA°, P. GRANGIER*, and G. ROGER*.

* Institut d'Optique Théorique et Appliquée
Université Paris-Sud - Bâtiment 503
F 91406 ORSAY (France)

° Laboratoire Aimé Cotton
Bâtiment 505
CNRS II,
91405 ORSAY (France)

ABSTRACT

The isotope shifts of the levels $5p^2\ {}^1D_2$, ${}^1S_o$ and $5s\ ns\ {}^1S_o (n = 7,8)$ of Strontium have been measured between the isotopes 84, 86, 87, 88 on two-photon transitions from the ground state, using two lasers with different wavelengths. These levels occur below the beginning of the Rydberg series, and are known to exhibit very strong configuration mixing.

Mass - and field - isotope shifts are calculated ab initio by means of the MCHF method, for these levels and $5s\ 4d\ {}^1D_2$, $5s\ 6s\ {}^1S_o$. The qualitative agreement between theory and experiment confirms the necessity of taking into account the mixing (up to 50 %) with both the $5p^2$ and $4d^2$ perturbers in the wavefunction expansions.

Short title

Isotope shifts of strongly-mixed Strontium levels. (49)

PACS Numbers : 31-20 D, 32-20 J, 31-30

1 - Introduction

The optical spectra of the alkaline-earth atoms, with two electrons outside closed subshells, are much more complicated than expected. This may be ascribed to the fact that both outer electrons are rather loosely bound and, therefore, strongly affected by the correlation phenomenon. This is especially true for calcium, strontium, baryum and mercury, due to the quasi-degeneracy of the ns and $\overline{n-1}$ d orbitals.

In these spectra, the simple theoretical approaches have only a very limited success. The phenomenological Slater-Condon method can only be applied to single configurations, otherwise the number of electrostatic Slater parameters would exceed the number of relevant Russell-Saunders (RS) terms. But then, its application to even the lowest sp configuration, for example, is not convincing, because it needs two electrostatic parameters for the interpretation of two RS terms. For what concerns the ab-initio evaluations in the same configuration, the standard Hartree-Fock method has failed for both hyperfine structure and specific-mass isotope shift (e.g., see Klapisch (1967) and Bauche (1974)).

Thus, more sophisticated theoretical means have to be used, especially for higher levels. As far as phenomenological interpretations are concerned, the Multichannel Quantum Defect Theory (MQDT) of Seaton, Lu and Fano has been successfully applied to long series of J = 0 and 2 even levels in Ca I and Sr I by Armstrong et al. (1977) and by Esherick (1977).

The evidence of very strong configuration mixing incited Fischer and Hansen (1981) to study a number of those levels through the Multi-Configurational Hartree-Fock Method (MCHF). The results of these ab-initio calculations disagree with the MQDT interpretations for several rather-low levels, although they agree remarkably well with the experimental energies. Moreover, they raise the ambiguity left by the MQDT scheme as to the perturbing continuum states.

In this paper, we propose the atomic isotope shift in Sr I as an extra test of MCHF vs MQDT. One finds in the literature extensive data for :

(i) upper levels above 43 500 cm^{-1}, e.g., in the recent paper of Lorenzen et al (1983) ;

(ii) lower levels, in the recent paper of Eliel et al. (1983) and in references therein.

Unfortunately there was a lack of data relative to the levels 5s ns for $n \simeq 7$ (about 38 000 cm^{-1} above the ground state), particularly sensitive to the influence of the $5p^2$ or $4d^2$ perturbers.

With use of an apparatus designed for other purposes (Aspect et al 1981), we have been able to measure, with a reasonable accuracy, the isotope shifts of the levels denoted $5p^2\ ^1D_2$ and ^1S_o, 5s7s and 5s8s ^1S_o in the table of Atomic Energy Levels (AEL) (Moore 1971). Subsequently we have carried out an ab-initio calculation of the seven levels denoted $5s^2\ ^1S_o$, 5s4d $^1D_2$, $5p^2\ ^1D_2$, $5p^2\ ^1S_o$, and 5s ns ^1S_o for n = 6 through 8.

After presenting the approximations used in this calculation, we compare our results to the experimental data. This comparison clearly supports Fischer and Hansen's ab-initio description.

2 - Experimental

A schematic diagram of the experimental set-up is sketched on fig. 1. A beam of Sr atoms is produced in a vacuum chamber by a resistively-heated stainless steel oven. The maximum achievable density in the beam is 10^{12} atoms/cm^3, at a temperature of 970 K. The Sr atoms are selectively excited to the relevant level by a two-photon process, then they emit two cascading photons via the intermediate 5s 5p $^1P_1$ resonance level (see fig. 2). The frequency of one excitation laser (Argon or Krypton ion laser, single-line operated) is fixed, while the frequency of the second laser (Rh 6 G dye laser) is scanned. The wavelength of the ion laser is chosen between 413 nm and 515 nm, in order to obtain the relevant two-photon resonance with a dye laser wavelength achievable with Rh 6G. The exact value of this wavelength is calculated according to the Sr spectrum of AEL.

The two counterpropagating lasers are focussed onto the atomic beam. at right angle ; the interaction region is roughly a cylinder 0.5 mm long and 70 μm in diameter. The fluorescent light from the Sr resonance line

at λ = 460.7 nm is collected by a large-aperture aspheric lens (see fig. 1). The stray light from the lasers is eliminated using an interference filter and several baffles.

The proper wavelength setting of the dye-laser is found by scanning the absorption spectrum of the I_2 molecule, which has been tabulated by Gerstenkorn and Luc (1978). A monochromator is used for rough adjustment (± 0.2 nm). The single-mode operation of the lasers is checked with scanning Fabry-Perot (F.P.) interferometers (free spectral range 750 MHz). Eventually, the fluorescence signal is registered on a strip chart recorder, together with the fringes of a fixed 750 MHz F.P. interferometer, used as frequency markers.

Fig. 3 shows a recording of the fluorescence light during a scan of the $5s^2\ {}^1S_o \rightarrow 5s\ 7s\ {}^1S_o$ transition. The four natural isotopes of Sr are identified from their relative abundances (^{84}Sr : 0.56 %, ^{86}Sr : 9.86 %, ^{87}Sr : 7.02 %, ^{88}Sr : 82.56 %). Let us remark that the frequency of the dye laser is scanned up and down for each measurement ; the frequency intervals obtained from the two scans are then averaged, in order to compensate for a possible thermal drift of the reference F.P. interferometer.

The linewidth of the observed signal depends mainly on the frequency jitter of the ion laser (30 MHz FWHM). Other contributing terms are the residual Doppler effect (10 to 25 MHz, depending on the difference between the two excitation frequencies), and the finite time of flight of the atoms of Sr across the laser beams (15 MHz FWHM). The natural linewidths of the excited levels are smaller than 8 MHz. These four factors account for the experimental width of the signals (40 MHz FWHM).

The statistical errors in the determination of frequency intervals are estimated from an analysis of several identical measurements, which are eventually averaged. The corresponding standard deviation (between 5 and 10 MHz) accounts for random causes of error (long-term frequency drifts of the ion laser, non-linear part of the thermal drift of the reference F.P. interferometer). Possible systematic errors may result from non-linearities of the dye-laser frequency scan ; these non-linearities are estimated from the dispersion of the measured free spectral range of the reference interferometer (750 MHz), when scanning the dye laser frequency over 20 GHz. This results in a supplementary uncertainty

(less than 2 %), that we take into account, in addition to the statistical error, in the given value for the error limits.

The experimental results (averaged out on several measurements for each transition) are given in Table 1. The quite weak signal of isotope 84 has been measured for three out of the four transitions. For each pair of isotopes, we indicate the measured isotope shifts of the transition to the $5\,s^2\,{}^1S_o$ ground level. To compare these data to the calculations of following sections, the normal (Bohr) mass shift must be subtracted.

3 - Ab-initio calculations

In supplement to the four levels which we have measured, $5p^2\,{}^1D_2$ and ${}^1S_o$, $5s7s\,{}^1S_o$, $5s8s\,{}^1S_o$, we are interested in the ground level $5s^2\,{}^1S_o$, which is the lower level of the relevant two-photon transitions, and in the levels $5s\,4d\,{}^1D_2$ and $5s\,6s\,{}^1S_o$, which have been measured very accurately by Grundevik et al. (1983) and Lorenzen et al. (1983) respectively, and have been computed by Fischer and Hansen (1981).

J. Hansen has very kindly sent us details about his MCHF calculations with C.F. Fischer, namely the ab-initio total energies and the detailed configuration expansions of the four levels $5s\,ns\,{}^1S_o$ (n = 6 through 8) and $5p^2\,{}^1S_o$. It can be indicated here that the agreement with the experimental splittings between levels is excellent, at the expense of the complexity of the expansions (e.g., 13 basis configurations for $5s7s\,{}^1S_o$). Our intention here is not to reproduce such remarkable calculations or to improve on them, but to present simpler MCHF expansions, much less accurate but obtained in a systematic way, and whose isotope-shift contributions are easy to describe. In the following, these expanded states are written between brackets : $[5s^2]\,{}^1S_o$, for example, represents the MCHF expansion which is relevant to the level denoted $5s^2\,{}^1S_o$ in AEL.

3.1 Choice of the configuration bases

For the choice of the configuration states to be introduced in the MCHF calculations for the six excited levels of interest, we have been guided by the expansions set up by Fischer and Hansen. For the sake of simplicity,

we have limited our own expansions in the following way.

(i) For each of the levels $[5p^2]\ ^1D_2$ and $[5s\ 4d]\ ^1D_2$, the expansion consists in three $\ell^2\ ^1D_2$ wavefunctions with ℓ = 1 through 3, and two $\ell\ \overline{\ell+2}\ ^1D_2$ with ℓ = 0 and 1.

(ii) For the $[5s^2]\ ^1S_o$ level, the expansion consists in four $\ell^2\ ^1S_o$ wavefunctions with ℓ = 0 through 3.

(iii) For each of the levels $[5s\ 6s]$, $[5s\ 7s]$ and $[5s\ 8s]\ ^1S_o$, the expansion consists in the relevant 5s ns ^1S_o wavefunction, and three $\ell^2\ ^1S_o$ wavefunctions with ℓ = 1 through 3.

(iv) For the level $[5p^2]\ ^1S_o$, the expansion consists in three $\ell^2\ ^1S_o$ wavefunctions with ℓ = 1 through 3, and the 5s 6s ^1S_o wavefunction.

To characterize the expansions (i) through (iii), it can be said that, if they should be implemented with other excited wavefunctions of the two outer electrons of the atom, they would necessary involve, in the scheme of Löwdin and Shull's "natural orbitals", (1956), ℓ values larger than 3 or two-electron wavefunctions having the same angular form as those already introduced.

The case of the $[5p^2]\ ^1S_o$ state is less typical. Instead of mixing $5p^2$ with an s^2 wavefunction, we have chosen to enter a 5s 6s ^1S_o in the expansion, because, first, the $5p^2\ ^1S_o$ level in AEL is close to several 5s ns levels and, second, 5s 6s ^1S_o is the major perturber of the ns n's type (with n' = n or n' ≠ n) in the results of Fischer and Hansen.

3.2 MCHF results

The expansions described above have been optimised through the use of Fischer's computer code MCHF 77 (1978). It has appeared necessary to impose two kinds of restrictions in the calculations. The first difficulty was that we could not obtain a satisfactory convergence for the 5s and 6s radial functions, except in the $[5s^2]$ and $[5s\ 6s]\ ^1S_o$ levels.

../..

The second difficulty was that we could not optimise the 7s and 8s orbitals with a fixed number of nodes : when we tried it, the optimisation transformed them into the (lower) 6s orbital. We managed to deal with these difficulties by freezing the 5s and 7s (resp. 8s) orbitals to their shapes in the monoconfigurational 5s 7s (resp. 5s 8s) calculation. Actually, we have been kindly informed by Hansen that, in the published Sr I results, the 5s orbital has also been systematically frozen.

3.2.1. Results for the total energies

The relative energies calculated for the seven levels are listed in Table 2 and compared with the experimental values. The ground level, $5s^2\ {}^1S_o$, is chosen as reference.

The agreement between theory and experiment is good, i.e., fulfilled to 0.02 atomic unit (a.u.) of energy or better. The correct order of the two $5p^2$ levels is not reproduced, but this is only a matter of less than 0.002 a.u.

3.2.2. Results for the specific-mass isotope shifts

The specific-mass shifts of the levels can be computed from the obtained MCHF wavefunctions, which are listed in Table 3, with the usual sign conventions for defining the states. In the $5p^2$ levels, the very strong mixing between $5p^2$ and $4d^2$ is a conspicuous feature. This fact, and four among these seven MCHF wavefunction expansions appear to be altogether in qualitative agreement with those published by Fischer and Hansen, who did not compute $[5s^2]\ {}^1S_o$ and $[5p^2]\ {}^1D_2$. The worst agreement is that obtained for $[5s\ 7s]\ {}^1S_o$, and is probably due to our freezing of the 7s orbital.

The expectation value of the specific-mass shift operator $\sum = \frac{1}{M} \sum_{i>j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j$ has been written by Vinti (1939) $\langle \sum \rangle = - \frac{m}{M} k$, where m and M are respectively the electronic and the nuclear masses, and k (in a.u.) is a linear combination of products of so-called Vinti integrals

$$J(n\ell,\ n'\ell-1) = \int_0^\infty R_{n\ell}(r) \left\{ \frac{dR_{n'\ell-1}(r)}{dr} - \frac{\ell-1}{r} R_{n'\ell-1}(r) \right\} r^2\, dr$$

The expansion of k in terms of these products is easily deduced (Bauche and Champeau 1976) from the expansion of the electrostatic energy of the relevant levels in terms of the Slater integrals, i. e., from the input of the MCHF calculation plus the eigenvectors listed above. After the Vinti integrals have been computed numerically, the results are those given in the first three columns of Table 4. In this table, for each level, the first column contains the contribution to k coming from the diagonal elements of the ζ matrix, and the second column that coming from the off-diagonal elements between the components of the MCHF expansion. The total specific mass shift is given in the third column, in MHz for the pair ^{86}Sr - ^{88}Sr. In each column, all numbers are relative values, referred to that for the $5s^2\ ^1S_o$ level.

3.2.3 Results for the field isotope shifts

It is known, form the generalization of the field-isotope-shift evaluation for one electron by Rosenthal and Breit (1932), that the field isotope shift of a many-electron atom is proportional to the total electronic density $\psi^2(0)$ at r = 0. Using the values of $\sqrt{4\pi}\, R_{nl}(0)$ delivered by the MCHF code and the wavefunction expansions given above, the calculation of $4\pi\ \psi^2(0)$ for all levels is very easy. The results (in a.u.) are given in the fourth column of Table 4, in relative values referred to the $5s^2$ level.

To deduce the field shifts for ^{86}Sr - ^{88}Sr, the safest method is that outlined by Heilig and Steudel (1974). One begins by "calibrating" the HF method by computing the ratio of the experimental field shift in a "simple" line to the corresponding HF value of $\Delta\psi^2(0)$, i.e., the change of $\psi^2(0)$ in the transition. For a simple line we mean a line for which the upper and lower levels are likely to be satisfactorily described by a mono-configurational scheme : in the present case, the 5s - 5p transition in the Sr II spectrum looks adequate, because it is alkali-like, and because the experimental value of the field shift has been extracted from the measurements, through the use of muonic isotope shifts by Bruch et al. (1969). Then all the $\psi^2(0)$ values in the fourth column of Table 4 can be readily transformed in isotope shifts for the ^{86}Sr - ^{88}Sr pair, which are listed in the

fifth column. The change of signs of all the numbers from one column to the other one is remarkable, because it is linked with the fact that the volume of the ^{88}Sr nucleus is smaller than that of ^{86}Sr, a case of "inverted" field shift.

4 - Discussion

4.1 Comparison between theory and experiment

The sixth and seventh columns of Table 4 contain respectively the calculated and experimental residual isotope shifts of the levels, i.e. the isotope shifts minus the normal mass shifts. For each level, the number in the sixth column is the sum of those in the third and fifth columns.

The comparison between theory and experiment does not look satisfactory at first sight, with discrepancies reaching 107 MHz in the case of 5s 7s ^1S_o. However, the very large shifts of 5s 4d and $5p^2\ ^1D_2$ are rather nicely interpreted.

Moreover it must be recalled that the numbers we compare are actually the residual shifts of the transitions to the ground level $5s^2\ ^1S_o$. If this level is put aside, the average difference between theory and experiment is found equal to 68 MHz. Then one sees that assuming an imperfection of about that magnitude in the ab-initio evaluation of the $5s^2$ residual shift would lead to a much better agreement.

It is adequate to recall now that the 5s orbital has been frozen in the MCHF process, except for the [5s^2] and [5s 6s] calculations. This may be a decisive imperfection, together with the freezing of 7s and 8s. Another important lack is the absence of core excitations : their effects might be important in the three cases where the $4d^2$ configuration has a large weight, because the 4d orbital enters the core appreciably, and the evaluation of specific mass shifts is highly sensitive to the description of the atomic core. Unfortunately, it happens that the calculations of Fischer and Hansen, although much more accurate than ours, are also spoiled by the freezing of the 5s orbital and by the lack of core excitations (but improving on the latter would make the calculations really formidable, of course).

4.2 The $4d^2$ perturber

In spite of their simplicity and subsequent imperfections, the ab-initio results which we present above for the isotope shift definitely confirm the importance of the $4d^2$ perturber in the levels of interest, which was first discovered by Fischer and Hansen (1981). This confirmation is to be found in the results for the specific mass shift, whose maximum difference between levels, in Table 4, is more than twice that of the field shift. To support it, we have listed in Table 5 the specific-shift contributions of monoconfigurational HF states for the pair ^{86}Sr - ^{88}Sr. In the first column of this table, the specific shifts of pure HF states are given, and in the second column the average specific shifts of the same states when they participate in the MCHF expansions. All numbers are referred to the MCHF specific shift of the $[5s^2]$state, as in the third column of Table 4. In the computation of the averages, the components with weights smaller than $2°/_{oo}$ have been omitted. For example, the $5p^2\ ^1S_o$ component has specific shifts - 54, - 185, - 161 and - 94 MHz in $[5s^2]$, $[5s6s]$, $[5p^2]$ and $[5s7s]\ ^1S_o$ respectively, and a negligible weight in $[5s8s]\ ^1S_o$. No average has to be computed for $5s^2$, 5s 7s and 5s 8s ^1S_o, of course. As concerns the $4f^2$ component, whose weight is negligible in all the 7 states studied, its specific shift is everywhere smaller than - 280 MHz when referred to the $[5s^2]$ state.

The conclusion drawn from Table 5 is evident : to obtain eventually the large positive shifts of the sixth column of Table 4, and therefore also the positive shifts of its third column, it is essential that the so-called $5p^2$ states contain large admixtures of the $4d^2$ and /or 5s 4d configurations. The $5p^2$ and $4d^2$ perturbers have also opposite influences on the specific shifts of the states of the 5s ns ^1S_o series.

4.3 Conclusion

The ab-initio values of the relative isotope shifts of seven even levels in the spectrum of Sr I have been obtained through the Multiconfigurational Hartree-Fock method (for the field shift, the results are calibrated by one experimental value). The chosen wavefunction expansions are simple but are

defined in a systematical way, which hopefully accounts for the gross configuration-mixing effects on the isotope shift. The much more refined MCHF results of Fischer and Hansen for some of the levels have been a very useful guide.

The relative energies agree with experiment to better than 4 000 cm^{-1}. For the isotope shifts, the agreement is only qualitative, but it fully supports the conclusion of Fischer and Hansen that a d^2 configuration strongly perturbs the $[5p^2]$ and $[5s\ ns]$ ($n = 6, 7, 8$) states. This fact has been overlooked by Esherick (1977) in his interpretation of the level energies by means of the MQDT method.

Wynne and Armstrong (1979) have shown later that the MQDT analysis of the ^1S series in Sr I can be carried out equally well assuming that the perturber is of the p^2 or d^2 type. The MCHF method raises the ambiguity, in the sense that both perturbers appear to be important.

Acknowledgments

We are thankful to Spectra-Physics France for the loan of the Argon-ion laser used in these experiments

We thank Professor J. Hansen for kindly sending us the detailed results of his paper (Fischer and Hansen 1981).

One of us (A.L.A.F.) is grateful to the CNPq (Brasil) for the allowance of a grant.

References

Armstrong J A, Esherick P and Wynne J J 1977 Phys. Rev. A 15 180.

Aspect A, Grangier P and Roger G 1981 Phys. Rev. Lett. 47 460.

Bauche J and Champeau R-J 1976 Advances in Atomic and Molecular Physics, 12, 39-86.

Bruch R, Heilig K, Kaletta D, Steudel A and Wendlandt D 1969 J. Physique C 1 30, 51-58.

Eliel E R and Hogervorst W 1983 Z. Phys. A 311 1-6

Esherick P 1977 Phys. Rev. A 15 1920-36.

Froese Fischer C 1978 Comput. Phys. Comm. 14, 145-53.

Froese Fischer C and Hansen J E 1981 Phys. Rev. A 24 631-4

Gerstenkorn S and Luc P 1978 Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode, Editions du CNRS, Paris.

Grundevik P, Gustavsson M, Lindgren I, Olsson G, Olsson T and Rosen A 1983 Z. Phys. A 311 143-9.

Heilig K and Steudel A 1974 Atomic Data and Nuclear Data Tables 14 613-38.

Klapisch M 1967 In La structure hyperfine magnétique des atomes et des molécules, Editions du CNRS, Paris 227-34.

Lorenzen C J, Niemax K and Pendrill L R 1983 Phys. Rev. A, 28, 2051-8.

Löwdin P O and Shull H 1956 Phys. Rev. 101 1730-9

Moore C E 1971 Atomic Energy Levels, NBS Circular N° 35, Vol. 2 (Washington DC : US Govt Printing Office).

Rosenthal J and Breit G 1932 Phys. Rev. 41 459-70

Vinti J P 1939 Phys. Rev. 56 1120-32.

Wynne J J and Armstrong J A 1979 I.B.M. J. Res. Dev. 23, 490-5.

Upper Level	Isotope pair 87-88	86-88	84-88
$5p^2\ {}^1D_2$		500 (12)	1062 (21)
$5p^2\ {}^1S_o$	164 (8)	381 (9)	793 (16)
$5s\ 7s\ {}^1S_o$	123 (7)	301 (9)	640 (14)
$5s\ 8s\ {}^1S_o$	79 (6)	191 (7)	

TABLE I

Experimental isotope shifts [a]

a : in MHz, referred to the shift of $5s^2\ {}^1S_o$; the signs are such that the normal (Bohr) mass shifts are positive.

level [a]	MCHF energy [b]	experimental energy [a,b]
$5s^2\ {}^1S_o$	0	0
$5s\ 4d\ {}^1D_2$	20 407	20 150
$5s\ 6s\ {}^1S_o$	26 281	30 592
$5p^2\ {}^1D_2$	34 994	36 961
$5p^2\ {}^1S_o$	34 873	37 160
$5s\ 7s\ {}^1S_o$	35 976	38 444
$5s\ 8s\ {}^1S_o$	38 452	41 052

a : Moore (1971)
b : in cm^{-1}

TABLE 2

Level energies in Sr I

$[5s^2]\ {}^1S_o$: 0.958299 $5s^2$ + 0.277486 $5p^2$ - 0.067633 $4d^2$ + 0.009458 $4f^2$
$[5s\ 4d]\ {}^1D_2$: 0.904759 5s4d + 0.399493 $5p^2$ - 0.090236 $4d^2$ + 0.003134 $4f^2$ + 0.116896 5p4f
$[5s\ 6s]\ {}^1S_o$: 0.915545 5s6s - 0.382970 $5p^2$ - 0.122222 $4d^2$ + 0.013155 $4f^2$
$[5p^2]\ {}^1D_2$: 0.593489 $5p^2$ + 0.780863 $4d^2$ + 0.044327 $4f^2$ - 0.187622 5s4d - 0.029269 5p4f
$[5p^2]\ {}^1S_o$: 0.681568 $5p^2$ + 0.665286 $4d^2$ + 0.096801 $4f^2$ + 0.302497 5s6s
$[5s\ 7s]\ {}^1S_o$: 0.830619 5s7s + 0.368359 $5p^2$ + 0.416814 $4d^2$ + 0.025479 $4f^2$
$[5s\ 8s]\ {}^1S_o$: 0.997857 5s8s + 0.032159 $5p^2$ + 0.066474 $4d^2$ + 0.005078 $4f^2$

TABLE 3

MCHF wavefunction expansions

	contributions to k(a.u.)					residual shift (MHz)	
	diagonal	off-diagonal	specific-mass shift (MHz)	$4\pi\psi^2(0)$ (a.u.)	field shift (MHz)	Calculated	expérimental
$5s^2\ {}^1S_o$ [a]	0	0	0	0	0	0	0
$5s\ 4d\ {}^1D_2$	0.1776	- 0.0172	153	- 27	43	196	271 [b]
$5s\ 6s\ {}^1S_o$	- 0.0719	0.0515	- 19	- 18	28	9	28 [c]
$5p^2\ {}^1D_2$	0.1787	0.0001	170	- 63	101	271	339
$5p^2\ {}^1S_o$	0.0352	- 0.0144	20	- 59	94	113	219
$5s\ 7s\ {}^1S_o$	- 0.0287	0.0087	- 19	- 29	46	27	134
$5s\ 8s\ {}^1S_o$	- 0.0780	0.0321	- 44	- 15	23	- 21	12

TABLE 4

Isotopes shifts for the pair ^{86}Sr - ^{88}Sr

a : reference level

b : Grundevik et al (1983)

c : Lorenzen et al (1983)

	HF value[a]	average value in the seven MCHF runs[a]
$5s^2\ {}^1S_o$	30	37
$5s\ 4d\ {}^1D_2$	352	295
$5s\ 6s\ {}^1S_o$	- 32	- 40
$5p^2\ {}^1D_2$	- 114	- 245
$5p^2\ {}^1S_o$	- 120	- 123
$5s\ 7s\ {}^1S_o$	- 41	- 61
$5s\ 8s\ {}^1S_o$	- 43	- 44
$4d^2\ {}^1D_2$		484
$4d^2\ {}^1S_o$		348
$5p\ 4f\ {}^1D_2$		- 372

TABLE 5

Specific-mass-shift contributions of the monoconfigurational states

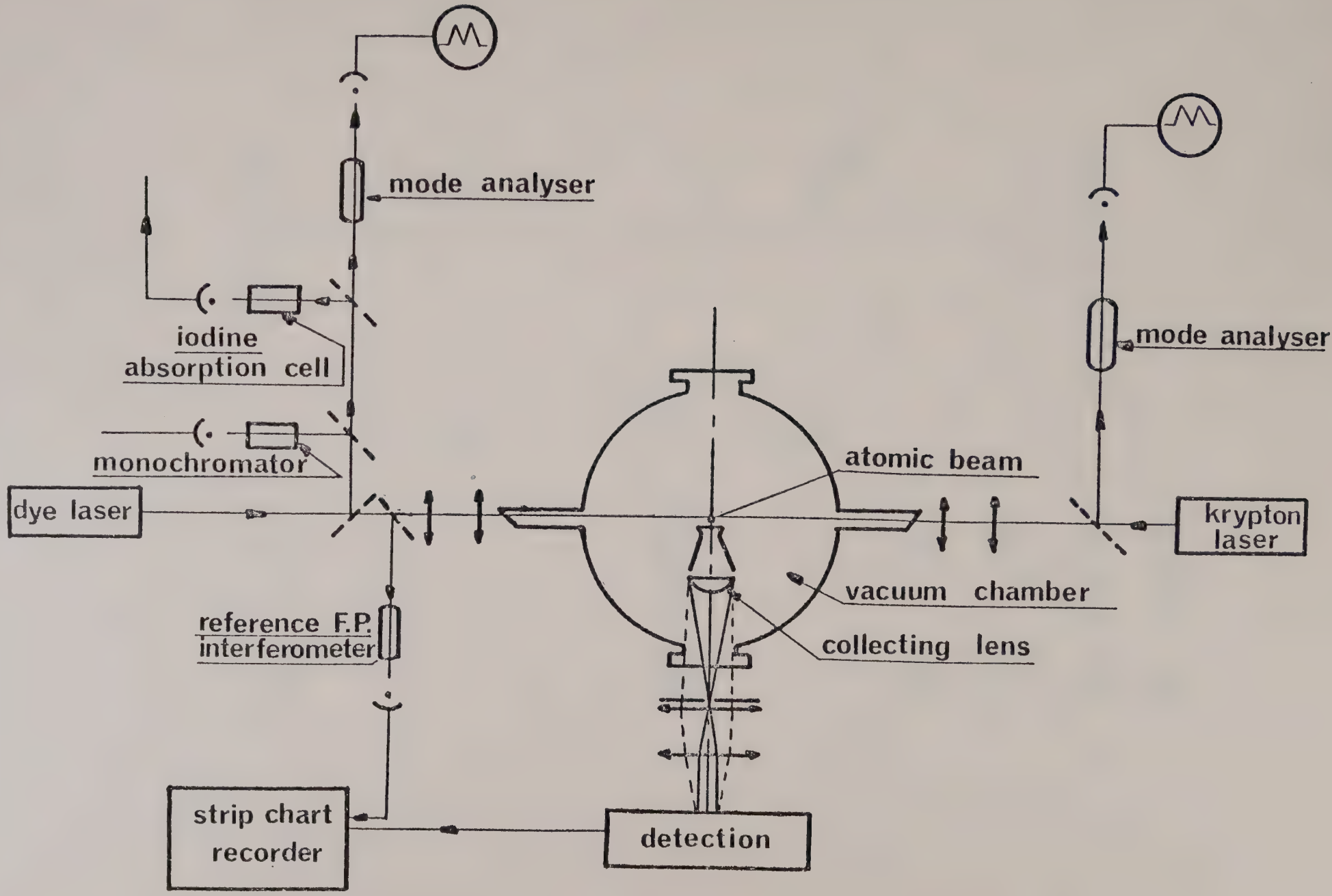
a : in MHz, referred to the shift of $[5s^2]\ {}^1S_o$

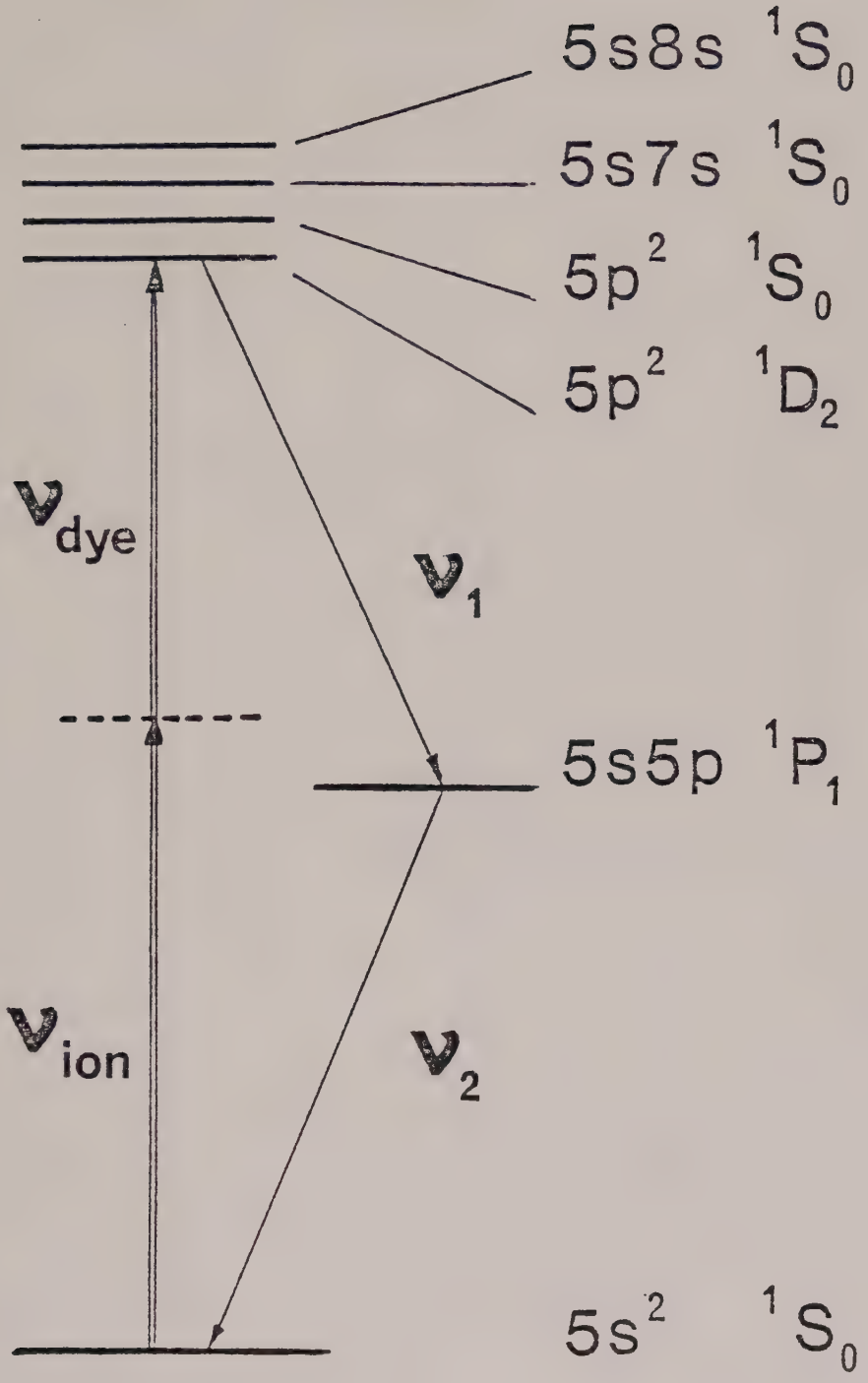
Figure Captions

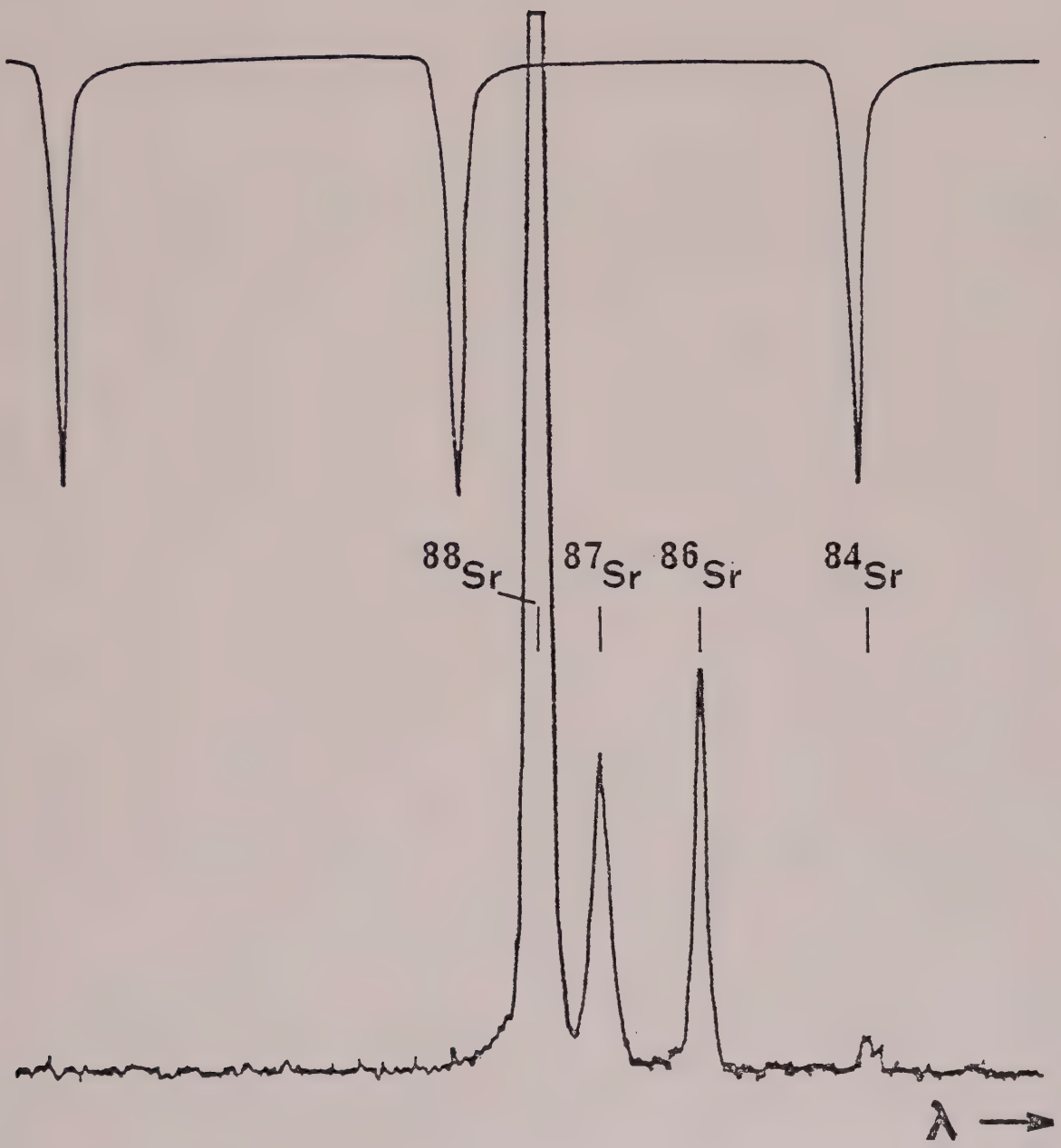
Figure 1 Experimental set-up

Figure 2 Relevant level scheme in Sr I. The first emitted photon (ν_1) is not detected ; the second photon (ν_2) is detected through a filter at $\lambda = 460.7$ nm.

Figure 3 High resolution of the $5s^2\ {}^1S_o \rightarrow 5s\ 7s\ {}^1S_o$ transition. The fringes of the reference interferometer (free spectral range 750 MHz) are seen at the top of the Figure.


mode analyser
iodine
absorption cell
monochromator
dye laser
reference F.P.
interferometer
strip chart
recorder
detection
atomic beam
vacuum chamber
collecting lens
mode analyser
krypton
laser


5s8s $^1S_0$
5s7s $^1S_0$
$5p^2$ $^1S_0$
$5p^2$ $^1D_2$
ν_{dye}
ν_1
5s5p $^1P_1$
ν_{ion}
ν_2
$5s^2$ $^1S_0$


^{88}Sr
^{87}Sr
^{86}Sr
^{84}Sr
λ

ANNEXE V

MISE EN EVIDENCE DE LA FORTE POLARISATION DE SPIN POUR LES METAUX DE TRANSITION

Note de A.L.A.Fonseca et J.Bauche, présentée par Pierre Jacquinot

Résumé

La méthode de Hartree-Fock avec polarisation de spin (programme de calcul de P.S.Bagus) , permet d'évaluer les densités de probabilité de spin totales en r = 0 . Les résultats obtenus pour les atomes neutres et les ions doublement chargés des séries 4p, 5 p, 6p, 3d, 4d, 5d et 4f montrent que la polarisation de spin n'est forte que pour les métaux de transition (séries d), quand leur sous-couche s^2 extérieure est incomplète ou vide .

Using the Spin-Polarized Hartree-Fock method (P.S.Bagus's computer code), it is possible to evaluate the total electronic-spin densities at r = 0 . The results obtained for neutral atoms and doubly-charged ions of the 4p, 5 p, 6 p, 3d, 4d, 5d and 4f series show that the spin polarisation is large only for the transition metals (d series), when their external s^2 subshell is incomplete or empty.

1: INTRODUCTION

Le phénomène de polarisation de spin pour la structure hyperfine magnétique a été découvert en 1955 par Abragam , Horowitz et Pryce (1) .

On sait que ce phènomène peut être décrit de deux façons différentes, selon qu'on se place dans le modèle du champ central ou dans celui du champ auto-cohérent.

Dans le modèle du champ auto-cohérent (2), il caractérise une situation où, à l'intérieur de chaque sous-couche complète, les électrons n'ont pas la même densité radiale de probabilité selon qu'ils ont leur spin qui se projette en $m_s = + ½$ ou $- ½$ sur l'axe de quantification: c'est dans ce schéma que l'on donne le nom de "polarisation" au non-recouvrement exact des nuages de charge "+ ½ " et "- ½ " .

Il existe une méthode de calcul qui est la traduction mathématique de ce modèle, celle de Hartree-Fock avec polarisation de spin (2). Dans cette méthode, les fonctions radiales des électrons dépendent non seulement des nombres quantiques n et l, mais aussi de m_s. L'effet de polarisation de spin total est obtenu en un seul calcul.

2. RESULTATS

Disposant du programme de calcul de Hartree-Fock avec polarisation de spin construit par P.S.Bagus (3) sur la base du programme de Hartree-Fock de C.Froese Fischer (4), nous l'avons appliqué systématiquement aux termes de Hund (5) des configurations électroniques $1^N s^2$ profondes d'une

suite d'atomes des séries 4p, 5p, 6p, 3d, 4d, 5d et 4f, et des ions qui en sont déduits en ôtant leur sous-couche complète s^2 la plus extérieure . Les résultats sont présentés dans le tableau I sous forme de la densité totale de spin D_o en r = 0, multipliée par 4π. Seuls les électrons s contribuent à D_o, et l'on peut écrire

$$D_o = \sum_n \left[\left| \Psi_{ns+}(0) \right|^2 - \left| \Psi_{ns-}(0) \right|^2 \right]$$

où la somme porte sur les valeurs des nombres quantiques principaux n de toutes les sous-couches s^2 complètes , et où $\left| \Psi_{ns+}(0) \right|^2$, par exemple, est la densité de probabilité de présence de l'électron (ns, $m_s = + \frac{1}{2}$) en r = 0 .

Le tableau I contient pour chaque terme Russell-Saunders, outre la quantité $4\pi D_o$, le produit par 4π de la densité de probabilité moyenne

$$d_o(ns) = \left[\left| \Psi_{ns+}(0) \right|^2 + \left| \Psi_{ns-}(0) \right|^2 \right] / 2$$

des électrons ns+ et ns- les plus extérieurs. Notons que Baqus et coll. (3) ont déjà publié les résultats pour les atomes neutres des séries 4p et 3d et les ions doublement chargés de la série 3d .

Les faits suivants apparaissent sur le tableau I .

- Pour tous les atomes, sauf Tc et Re, et pour les ions des séries p et f, la quantité $4\pi D_o$ est petite , c'est-à-dire inférieure en valeur absolue au 1/10 de $4\pi d_o$ (ns). Pour Tc le rapport est 1/6 et pour Re 1/9 .

- Pour tous les ions des séries d, la quantité $4\pi D_o$ est grande, c'est-à-dire qu'elle est, en valeur absolue, d'une part supérieure ou égale au 1/4 de $4\pi d_o(ns)$ (sauf pour Ni^{++} où le rapport est 1/6), et d'autre part supérieure à 4 fois la quantité $4\pi D_o$ pour l'atome correspondant.
- Pour les ions de chacune des trois séries d , on remarque que la quantité $4\pi D_o$ est pratiquement proportionnelle au nombre d'électrons d non appariés, qui est le double du spin du terme de Hund considéré. Ainsi , dans la série 4d, on a $\frac{-17}{2} \simeq \frac{-45}{5} \simeq \frac{-19}{2}$. Ce phénomène était déjà connu pour la série 4d(6) , mais semble tout aussi net pour 3d et 5d . Une conclusion un peu différente a été obtenue pour le cas de 3d par Watson et Freeman (7) , à partir de calculs de Hartree-Fock de type analytique , moins exacts que les nôtres qui sont de type numérique .

3. DISCUSSION

Il est important de vérifier si les mesures expérimentales confirment ce comportement de la polarisation de spin dans les séries p, d et f . Beaucoup sont disponibles pour les termes fondamentaux des atomes, mais peu dans les ions doublement chargés. Heureusement, la polarisation des sous-couches s^2 présentes dans ces ions se retrouve pratiquement inchangée dans les ions simplement chargés et même dans les atomes neutres. Dans la configuration profondes de ces derniers, c'est l'addition d'une sous-couche s^2 supplémentaire qui contrebalance presque exactement l'effet total des sous-couches internes; ce

phénomène est présenté dans le tableau II pour l'élément rhénium. Dans les configurations des atomes où un électron s extérieur a été excité, on peut aussi s'assurer par le calcul que les effets de polarisation des autres sous-couches s^2 restent pratiquement les mêmes dans la configuration excitée.

Cette propriété permet de vérifier expérimentalement sur un grand nombre d'éléments la réalité des faits observés sur les résultats théoriques du tableau I . Citons les atomes neutres de la série 3d, passés en revue par Childs (8), le chrome (9), le fer (10) et l'europium (11) .

4. CONCLUSION

Nous concluons que la polarisation de spin est un phénomène relativement petit dans les spectres I, II et III des éléments des séries p et f, mais grand dans ceux des éléments de transition (séries d) pourvu que la sous-couche s^2 externe soit incomplète ou vide.

Nous n'avons pour le moment aucune interprétation globale de ce phénomène. Il devrait pouvoir s'expliquer au moyen d'une méthode statistique comme celle de Thomas-Fermi. Mais nos essais n'ont pas encore abouti, à cause de la divergence de la densité électronique en r = 0 en cas de noyau ponctuel .

Références

(1) A.ABRAGAM, J.HOROWITZ et M.H.L.PRYCE, Proc.Roy.Soc. A 230, 1955, p. 169 :

(2) C.FROESE FISCHER, The Hartree-Fock Method for Atoms,Wiley, 1977.

(3) P.S.BAGUS, B.LIU et H.F.SCHAEFER III, IBM Research Report n° RJ642, 1969 (non publié).

(4) C.FROESE FISCHER, J.Chem.Phys. 45 , 1966, p. 1417 .

(5) H.G.KUHN, Atomic Spectra, Longmans, 1969 .

(6) A.J.FREEMAN, P.BAGUS et R.E.WATSON, dans La Structure Hyperfine des atomes et des Molécules, Editions du CNRS , 1967 .

(7) R.E. WATSON et A.J.FREEMAN, Phys.Rev. 123 , 1961, p.2027.

(8) W.J.CHILDS, Phys.Rev. 160 , 1967 , p. 9 .

(9) W.J.CHILDS, L.S.GOODMAN et D.von EHRENSTEIN, Phys.Rev. 132 , 1963 , p. 2128 .

(10) J.DEMBCZYNSKI, J.Physique 41 , 1980 , p. 109

(11) Y.BORDARIER, B.R.JUDD et M.KLAPISCH, Proc.Roy.Soc. A 289, 1965, p. 81 .

		$4\pi D_o$	$4\pi d_o$(ns)
As	$4s^2 4p^3\ ^4S$	-7,52	156
As^{++}	$4p^3$	1,52	
Sb	$5s^2 5p^3\ ^4S$	-10,56	199
Sb^{++}	$5p^3$	6,27	
Bi	$6s^2 6p^3\ ^4S$	-18,94	311
Bi^{++}	$6p^3$	12,96	
Pr	$4f^3 6s^2\ ^4I$	1,29	42
Pr^{++}	$4f^3$	-3,12	
Eu	$4f^7 6s^2\ ^8S$	3,15	48
Eu^{++}	$4f^7$	0,32	
Ho	$4f^{11} 6s^2\ ^4I$	1,33	54
Ho^{++}	$4f^{11}$	0,29	
Ti	$3d^2 4s^2\ ^3F$	-0,85	25
Ti^{++}	$3d^2$	-7,99	
Mn	$3d^5 4s^2\ ^6S$	-2,99	35
Mn^{++}	$3d^5$	-19,13	
Ni	$3d^8 4s^2\ ^3F$	-1,45	48
Ni^{++}	$3d^8$	-8,15	
Zr	$4d^2 5s^2\ ^3F$	-1,00	43
Zr^{++}	$4d^2$	-17,04	
Tc	$4d^5 5s^2\ ^6S$	-10,73	59
Tc^{++}	$4d^5$	-45,42	
Pd	$4d^8 5s^2\ ^3F$	-3,51	76
Pd^{++}	$4d^8$	-18,82	
Hf	$5d^2 6s^2\ ^3F$	-2,25	82
Hf^{++}	$5d^2$	-33,70	
Re	$5d^5 6s^2\ ^6S$	-11,57	107
Re^{++}	$5d^5$	-88,43	
Pt	$5d^8 6s^2\ ^3F$	-6,15	135
Pt^{++}	$5d^8$	-36,36	

Tableau 1

Valeurs théoriques des densités de spin électronique en r = 0 .

Theoretical electronic spin densities at r = 0 .

	ReI $5d^5 6s^2\ {}^6S$	ReII $5d^5 6s\ {}^7S$	ReIII $5d^5\ {}^6S$
1s	-0,513	-0,887	-1,238
2s	-4,912	-5,418	-5,806
3s	-7,322	-8,110	-8,654
4s	11,292	11,068	10,185
5s	-77,372	-80,496	-82,920
6s	67,218		
Total	-11,569	-83,843	-88,433

Tableau 2

Densités de spin des sous-couches s^2 en r = 0 .

Electronic-spin densities of the s^2 subshells at r = 0 .

M. De Almeida Fonseca, A. Luciano

Sujet : Calcul a priori de la structure hyperfine et du déplacement isotopique dans les atomes alcalino-terreux et les métaux de transition.

Résumé :

L'objet de cette thèse est l'interprétation "ab initio" de résultats expérimentaux de structure hyperfine et de déplacement isotopique obtenus récemment, ou à obtenir. Ces travaux concernent deux types d'atomes très étudiés actuellement : les alcalino-terreux et les métaux de transition.

Nous utilisons la méthode Hartree-Fock multiconfigurationnelle pour avoir les contributions des mélanges avec les configurations proches et lointaines et, dans le schéma relativiste, la méthode multiconfigurationnelle Dirac-Fock pour les mélanges proches.

Mots clés : Hartree-Fock multiconfigurationnel, polarisation de spin, mélanges de configurations, alcalino-terreux, métaux de transition, structure hyperfine, déplacement isotopique.